



THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN INGÉNIERIE

PAR
SALAH AMRANI
Magister en génie chimique

**IMPACT DE LA PRÉPARATION DES ANODES CRUES ET DES CONDITIONS
DE CUISSON SUR LA FISSURATION DANS DES ANODES DENSES**

Décembre 2015

Résumé

La fabrication de l'aluminium est réalisée dans une cellule d'électrolyse, et cette opération utilise des anodes en carbone. L'évaluation de la qualité de ces anodes reste indispensable avant leur utilisation. La présence des fissures dans les anodes provoque une perturbation du procédé l'électrolyse et une diminution de sa performance.

Ce projet a été entrepris pour déterminer l'impact des différents paramètres de procédés de fabrication des anodes sur la fissuration des anodes denses. Ces paramètres incluent ceux de la fabrication des anodes crues, des propriétés des matières premières et de la cuisson. Une recherche bibliographique a été effectuée sur tous les aspects de la fissuration des anodes en carbone pour compiler les travaux antérieurs. Une méthodologie détaillée a été mise au point pour faciliter le déroulement des travaux et atteindre les objectifs visés. La majorité de ce document est réservée pour la discussion des résultats obtenus au laboratoire de l'UQAC et au niveau industriel.

Concernant les études réalisées à l'UQAC, une partie des travaux expérimentaux est réservée à la recherche des différents mécanismes de fissuration dans les anodes denses utilisées dans l'industrie d'aluminium. L'approche était d'abord basée sur la caractérisation qualitative du mécanisme de la fissuration en surface et en profondeur. Puis, une caractérisation quantitative a été réalisée pour la détermination de la distribution de la largeur de la fissure sur toute sa longueur, ainsi que le pourcentage de sa surface par rapport à la surface totale de l'échantillon. Cette étude a été réalisée par le biais de la technique d'analyse d'image utilisée pour caractériser la fissuration d'un échantillon d'anode cuite. L'analyse surfacique et en profondeur de cet échantillon a permis de voir clairement la formation des fissures sur une grande partie de la surface analysée.

L'autre partie des travaux est basée sur la caractérisation des défauts dans des échantillons d'anodes crues fabriquées industriellement. Cette technique a consisté à déterminer le profil des différentes propriétés physiques. En effet, la méthode basée sur la mesure de la distribution de la résistivité électrique sur la totalité de l'échantillon est la technique qui a été utilisée pour localiser la fissuration et les macro-pores. La microscopie optique et l'analyse d'image ont, quant à elles, permis de caractériser les zones fissurées tout en déterminant la structure des échantillons analysés à l'échelle microscopique. D'autres tests ont été menés, et ils ont consisté à étudier des échantillons cylindriques d'anodes de 50 mm de diamètre et de 130 mm de longueur. Ces derniers ont été cuits dans un four à UQAC à différents taux de chauffage dans le but de pouvoir déterminer l'influence des paramètres de cuisson sur la formation de la fissuration dans ce genre de carottes. La caractérisation des échantillons d'anodes cuites a été faite à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de l'ultrason.

La dernière partie des travaux réalisés à l'UQAC contient une étude sur la caractérisation des anodes fabriquées au laboratoire sous différentes conditions

d'opération. L'évolution de la qualité de ces anodes a été faite par l'utilisation de plusieurs techniques. L'évolution de la température de refroidissement des anodes crues de laboratoire a été mesurée; et un modèle mathématique a été développé et validé avec les données expérimentales. Cela a pour objectif d'estimer la vitesse de refroidissement ainsi que le stress thermique. Toutes les anodes fabriquées ont été caractérisées avant la cuisson par la détermination de certaines propriétés physiques (résistivité électrique, densité apparente, densité optique et pourcentage de défauts). La tomographie et la distribution de la résistivité électrique, qui sont des techniques non destructives, ont été employées pour évaluer les défauts internes des anodes.

Pendant la cuisson des anodes de laboratoire, l'évolution de la résistivité électrique a été suivie et l'étape de dévolatilisation a été identifiée. Certaines anodes ont été cuites à différents taux de chauffage (bas, moyen, élevé et un autre combiné) dans l'objectif de trouver les meilleures conditions de cuisson en vue de minimiser la fissuration. D'autres anodes ont été cuites à différents niveaux de cuisson, cela dans le but d'identifier à quelle étape de l'opération de cuisson la fissuration commence à se développer. Après la cuisson, les anodes ont été récupérées pour, à nouveau, faire leur caractérisation par les mêmes techniques utilisées précédemment. L'objectif principal de cette partie était de révéler l'impact de différents paramètres sur le problème de fissuration, qui sont répartis sur toute la chaîne de production des anodes. Le pourcentage de mégots, la quantité de brai et la distribution des particules sont des facteurs importants à considérer pour étudier l'effet de la matière première sur le problème de la fissuration. Concernant l'effet des paramètres du procédé de fabrication sur le même problème, le temps de vibration, la pression de compaction et le procédé de refroidissement ont été à la base de cette étude. Finalement, l'influence de la phase de cuisson sur l'apparition de la fissuration a été prise en considération par l'intermédiaire du taux de chauffage et du niveau de cuisson.

Les travaux réalisés au niveau industriel ont été faits lors d'une campagne de mesure dans le but d'évaluer la qualité des anodes de carbone en général et l'investigation du problème de fissuration en particulier. Ensuite, il s'agissait de révéler les effets de différents paramètres sur le problème de la fissuration. Vingt-quatre anodes cuites ont été utilisées. Elles ont été fabriquées avec différentes matières premières (brai, coke, mégots) et sous diverses conditions (pression, temps de vibration). Le paramètre de la densité de fissuration a été calculé en se basant sur l'inspection visuelle de la fissuration des carottes. Cela permet de classer les différentes fissurations en plusieurs catégories en se basant sur certains critères tels que le type de fissures (horizontale, verticale et inclinée), leurs localisations longitudinales (bas, milieu et haut de l'anode) et transversales (gauche, centrale et droite). Les effets de la matière première, les paramètres de fabrication des anodes crues ainsi que les conditions de cuisson sur la fissuration ont été étudiés.

La fissuration des anodes denses en carbones cause un sérieux problème pour l'industrie d'aluminium primaire. La réalisation de ce projet a permis la révélation de différents mécanismes de fissuration, la classification de fissuration par plusieurs critères (position, types localisation) et l'évaluation de l'impact de différents paramètres sur la

fissuration. Les études effectuées dans le domaine de cuisson ont donné la possibilité d'améliorer l'opération et réduire la fissuration des anodes. Le travail consiste aussi à identifier des techniques capables d'évaluer la qualité d'anodes (l'ultrason, la tomographie et la distribution de la résistivité électrique).

La fissuration des anodes en carbone est considérée comme un problème complexe, car son apparition dépend de plusieurs paramètres repartis sur toute la chaîne de production. Dans ce projet, plusieurs nouvelles études ont été réalisées, et elles permettent de donner de l'originalité aux travaux de recherches faits dans le domaine de la fissuration des anodes de carbone pour l'industrie de l'aluminium primaire. Les études réalisées dans ce projet permettent d'ajouter d'un côté, une valeur scientifique pour mieux comprendre le problème de fissuration des anodes et d'un autre côté, d'essayer de proposer des méthodes qui peuvent réduire ce problème à l'échelle industrielle.

Abstract

Aluminum is produced in an electrolysis cell using carbon anodes. To have good quality anodes is essential for this process. The presence of cracks in anodes causes perturbations during the electrolysis, and consequently, reduces its performance.

This project was undertaken to determine the impact of different parameters of anode production on the formation of cracks in dense anodes. These parameters include the properties of raw materials and the operating parameters of the green anode production process as well as the baking process. A literature search was carried out on all aspects of the carbon anode cracking in order to determine what has been done on this subject. A detailed methodology has been developed to achieve the objectives of this study. This thesis covers the experimental work carried out both at the UQAC anode production laboratory and at the anode plant.

One part of the experimental work at UQAC was focused on the study of the cracks developed in baked anode samples. The objective of this part was to determine different mechanisms of crack formation in dense anodes used in the aluminum industry. The approach used was based on qualitative characterization of cracking mechanism on the surface and inside the anode. Then, a quantitative characterization work was carried out by determining the distribution of the crack width along its length and the percentage of cracked surface with respect to the total surface of the sample. This study was carried out using the image analysis technique. The analysis made the observation of cracks possible on the anode surface analyzed.

Another part of the work was on the characterization of defects in industrial green anodes by determining the profiles of different physical properties. This was done by measuring the distribution of electrical resistivity on the entire anode sample to find the positions of cracks and macro-pores in these samples. Then, the optical microscopy and the image analysis were used to characterize the cracked zones and to study the structure of the anode samples at microscopic scale. Also, cylindrical industrial anode samples of 50 mm diameter and 130 mm length were baked in the UQAC laboratory using different heating rates in order to determine the influence of baking parameters on the formation of cracks. Then, these samples were characterized using the scanning electron microscopy and the ultrasound techniques.

The last part of the work done at UQAC consisted of the characterization of anodes produced in the laboratory under different conditions. The variation in the quality of these anodes was studied via several techniques. The variation of temperature during the cooling of green anodes was studied both experimentally and numerically. A mathematical model was developed and validated. The objective of this analysis was to estimate the rate of cooling and the thermal stress. All the green anodes were characterized by determining

their different physical properties (electrical resistivity, apparent density, optical density, and percentage of defects).

The evolution of the electrical resistivity was monitored during baking. It was possible to identify the period and the temperature of devolatilization. A number of anodes were baked at different heating rates (low, medium, high, and combined) with the aim of finding the best baking conditions to minimize cracking. Other anodes were baked to different levels by stopping the baking at different intermediate temperatures. The period during which the cracks begin to develop was identified. After baking, the anodes were characterized using the same techniques described above. The main aim of this part was to determine the impact of operational parameters of different anode production steps on the crack formation and propagation. The percentage of butts, the amount of pitch used, and the coke particle distribution are the factors studied in order to understand the effect of raw material on the problem of cracking. The vibration time, the pressure of compaction, and the green anode cooling were also studied to investigate the effect of operational parameters of the green anode production process on crack formation. Finally, the effects of the heating rate used during baking and the final baking temperature on cracking were studied.

Part of the project was carried out at the anode plant. An industrial measurement campaign was carried out with the aim of assessing the quality of carbon anodes in general by the Chair. For this study, these anodes were examined with the objective of identifying the effects of different parameters on anode cracking. Twenty-four baked anodes were used. They were manufactured using different raw materials (pitch, coke, butts) and under various conditions (compaction pressure, vibration time). Crack density (number of cracks per unit surface) was calculated based on the visual inspection of cracked anode cores. Cracks were grouped in several categories based on certain criteria such as the type of cracks (horizontal, vertical, and inclined) and their position (bottom, middle, and top of the anode as well as left, center, and right side of the anode). The effects of raw materials, the operating parameters of green anode production as well as baking on cracking were studied.

Cracking of dense carbon anodes is a serious problem for the primary aluminum industry. During this study, different mechanisms of cracking and the effect of various operational parameters on cracking were studied. The cracks were classified according to several criteria (position, type). The results could be used to reduce the anode cracking and consequently to improve the operation. The work also involves identifying the techniques for assessing the quality of anodes (ultrasound, computed tomography, and distribution of electrical resistivity).

Cracking of carbon anodes is a complex problem because the crack formation depends on several parameters which cover the entire production chain. In this project, many new studies carried out, and this gives originality to the work done on the subject of carbon anode cracking of primary aluminum industry. It contributes to science by

providing a better understanding of the anode cracking problem. In addition, it also proposes solutions for reducing the cracks in industrial anodes, which will likely help reduce the number of rejected anodes.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université du Québec À Chicoutimi, au sein du groupe de recherche de la chaire du carbone en collaboration avec l'Aluminerie Alouette Inc.

Mes remerciements s'adressent spécialement à ma directrice de thèse, madame Duygu Kocaefe qui, malgré ses activités multiples, était tout de même toujours à mon entière disposition par ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfique. Qu'elle trouve ici, l'expression de mon profond respect et ma grande gratitude pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de la Chaire sur le carbone.

Je tiens à remercier aussi mon co-directeur monsieur Yasar Kocaefe pour son aide continue, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je présente aussi mes remerciements à monsieur Mohamed Bouazara, mon co-directeur pour ses conseils dirigés tout au long de mon projet, pour ses idées qui m'ont permis d'améliorer la qualité du travail.

Un grand merci à monsieur Dipankar Bhattacharyay, professeur chercheur sous octroi de la Chaire sur le carbone, pour être président de jury de ma soutenance. Qu'il m'a beaucoup aidé sur le plan expérimental et le déplacement à Québec pour l'analyse tomographique.

Je présente aussi mes remerciements à monsieur Ramdane Younsi professeur à l'école polytechnique de Montréal comme examinateur externe, pour le temps qu'a consacré à lire la thèse et pour ces évaluations.

Mes remerciements sont destinés aussi à monsieur Noura Oumarou pour son aide et sa gentillesse.

Je veux remercier aussi nos techniciens du laboratoire de la chaire à l'UQAC, Jean Paquette, Dave Girard et Alexandre Morin pour leur aide et assistance lors des travaux expérimentaux.

Une partie du projet a été réalisée à l'usine. En outre, je tiens à remercier l'ensemble du personnel de l'usine Alouette, à Sept-Îles, en particulier madame Brigitte Morais pour sa disponibilité, son aide et ses évaluations. Mes remerciements sont destinés aussi aux messieurs Marc Gagnon, Gerry Blaney, Jérôme Chabot et Jacques Lafrance.

Nous remercions l'Aluminerie Alouette Inc. pour le support technique et financier. Le support financier du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du

Canada (CRSNG), du Développement économique Sept-Îles, de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) et de la Fondation de l'Université du Québec à Chicoutimi (FUQAC) est chaleureusement apprécié.

Enfin, mes vifs remerciements vont aussi à ma famille pour leur aide (financièrement et moralement) qui m'a donné la force de terminer mon doctorat.

Liste des travaux publiés

1. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Bhattacharayay, M. Bouazara, B. Morais, M. Gagnon, Évaluation de la fissuration d'un échantillon d'anode pour l'industrie d'aluminium, Journée des Étudiants du REGAL (2012), 15 novembre 2012, au CGEP de Trois-Rivières, Québec, Canada.
2. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, B. Morais, M. Gagnon, Étude sur la formation des fissures dans des anodes en carbone utilisées par l'industrie d'aluminium, 81ème congrès de l'Acfas, du 06 au 10 mai 2013, à l'Université de Laval, Québec, Canada.
3. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, B. Morais Influence de la phase de cuisson sur la fissuration des carottes d'une anode denses pour l'industrie d'aluminium, Journée des Étudiants du REGAL (2013), 22 novembre 2013 à Montréal, Québec, Canada.
4. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, M. Bouazara, B. Morais, Investigation de la fissuration dans les anodes en carbone pour l'industrie d'aluminium, Journée des Étudiants du REGAL (2014), 18 novembre 2014 à l'Université de Sherbrooke, Québec, Canada.
5. D. Kocaefe, A. Sarkar, S. Das, **S. Amrani**, D. Bhattacharyay, D. Sarkar, Y. Kocaefe, Review of different techniques to study the interactions between coke and pitch in anode manufacturing, 142nd Annual Meeting et Exhibition TMS 2013, March 3-7, 2013, San Antonio, Texas. USA.
6. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Bhattacharyay, B. Morais, G. Blainey, Quantitative évaluation of the cracking of carbon anodes by image analysis for aluminum industry, Conference of Metallurgists COM 2013, Octobre 27-31, 2013, Montreal, Canada.
7. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, B. Morais, G. Blainey, Effect of heating rate on The crack formation during baking in carbon anodes used in aluminum industry, 143rd Annual Meeting et Exhibition TMS 2014, February 16-20, 2014, San Diego, USA.
8. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Bhattacharayay, M. Bouazara, B. Morais, Evaluation by computed tomography of the quality of carbon anodes used in aluminum industry, 2 Sec Conference of Tomography, ICTMS 2015, 29 June-3 July 2015, Québec, Canada.

Article en cours de publication

9. **S. Amrani**, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Bhattacharayay, M. Bouazara, B. Morais, Characterization of cracking mechanisms of carbon anodes used in the aluminum industry by optical microscopy and tomography, Journal of Materials Engineering and Performance.

Table de matière

Résumé.....	ii
Abstract.....	v
Remerciements.....	viii
Liste des travaux publiés.....	x
Table de matière.....	xi
Liste des figures.....	xv
Liste des tableaux.....	xxii
CHAPITRE 1.....	1
Introduction.....	1
1.1 Généralité.....	1
1.2 Différentes étapes de production des anodes en carbone.....	4
1.3 Problématique.....	5
1.4 Objectif.....	7
1.5 Méthodologie générale.....	8
1.6 Originalité du sujet.....	11
1.7 Portée des travaux.....	13
1.8 Retombées attendues.....	15
CHAPITRE 2.....	16
Recherche bibliographique sur la fissuration des anodes en carbone.....	16
2.1 Fissuration des anodes.....	16
2.1.1 Fissuration par choc thermique.....	17
2.1.2 Classification de la fissuration dans des anodes en carbone.....	18
2.2 Influence de la matière première sur la qualité des anodes crues.....	20
2.2.1 Coke de pétrole.....	21
2.2.2 Brai de remplissage.....	22
2.3 Influence du mélange de la matière première et de la préparation de l'agrégat sec sur la fissuration.....	23
2.4 Influence du procédé de préparation des anodes denses sur leur fissuration.....	26
2.4.1 Mélange de la pâte d'anode.....	26
2.4.2 Formation du bloc d'anode par compactage ou pression.....	27
2.4.3 Influence du traitement de la pâte (compactage) sur la fissuration.....	27
2.4.4 Influence du refroidissement des anodes crues sur la fissuration.....	29
2.5 Influence du processus de cuisson sur la fissuration.....	31
2.5.1 Cuisson des anodes.....	31
2.5.2 Fissuration provoquée par le processus de cuisson.....	32
2.6 Évaluation de la qualité des anodes – Expériences des alumineries.....	36
2.6.1 Expériences de VALCO.....	36
2.6.2 Expériences d'Alouette.....	37
2.6.3 Expériences d'ALCOA.....	38
2.6.4 Expériences de DUBAL.....	39
2.6.5 Expériences de EMAL.....	40

2.7	Évaluation de la qualité des anodes en carbone	40
2.7.1	Tests déterminant les propriétés d'une anode cuite	40
2.7.2	Techniques de caractérisation des fissures dans les anodes en carbone	43
2.7.3	Effet de la qualité d'anode sur le fonctionnement de la cuve d'électrolyse	52
	CHAPITRE 3.....	54
	Méthodes expérimentales	54
3.1	Introduction	54
3.2	Caractérisation de la fissuration	54
3.2.1	Caractérisation par la détermination des propriétés physiques.....	55
3.2.2	Caractérisation structurelle	58
3.2.3	Analyses non destructives.....	60
3.3	Fabrication des anodes au laboratoire	63
3.3.1	Matières premières.....	63
3.3.2	Préparation de différentes fractions de coke (tamisage)	64
3.3.3	Préparation de la recette.....	65
3.3.4	Préchauffage de la matière première	66
3.3.5	Préparation de la pâte.....	66
3.3.6	Compaction de la pâte.....	67
3.3.7	Refroidissement des anodes.....	67
3.4	Techniques développées au laboratoire.....	69
3.4.1	Technique de mesure de la distribution de la résistivité électrique d'une anode au laboratoire.....	70
3.4.2	Mesure de la résistivité électrique d'une anode pendant la cuisson à différent taux de chauffage	71
3.5	Four de cuisson.....	72
3.6	Évaluation du problème de fissuration des anodes industrielles	73
3.6.1	Évaluation qualitative et quantitative de la fissuration par l'analyse d'image	73
3.6.2	Campagne d'évaluation de la qualité des anodes industrielles.....	74
3.7	Conclusions	75
	CHAPITRE 4.....	77
	Caractérisation de la fissuration des échantillons des anodes industrielles au laboratoire..	77
4.1	Introduction	77
4.2	Caractérisation d'une anode crue	79
4.2.1	Travail expérimental	79
4.2.2	Résultats et discussion	83
4.3	Analyse tomographique.....	90
4.3.1	Travail expérimental	90
4.3.2	Résultats et discussion	91
4.4	Caractérisation des échantillons d'anode provenant de l'électrolyse.....	94
4.4.1	Travail expérimental	94
4.4.2	Résultats et discussion	96
4.5	Caractérisation des échantillons en carbone cuit à différent taux de chauffage.....	105
4.5.1	Travail expérimental	105

4.5.2	Résultats et discussion	106
4.6	Conclusions	110
CHAPITRE 5.....		112
Refroidissement des anodes crues		112
5.1	Introduction	112
5.2	Évaluation de la température de refroidissement par un modèle mathématique.....	112
5.2.1	Solution de l'équation thermique de conduction transitoire en 3D	113
5.3	Calcul du stress thermique	115
5.4	Travail expérimental.....	116
5.4.1	Expériences réalisées	117
5.5	Résultats et discussion.....	118
5.5.1	Évaluation de la température de refroidissement.....	118
5.6	Conclusions	130
CHAPITRE 6.....		131
Évaluation du problème de la fissuration dans les anodes industrielles		131
6.1	Introduction	131
6.2	Travail expérimental.....	133
6.2.1	Mesure de la fissuration dans des anodes industrielles rejetées	133
6.2.2	Investigation de la fissuration par une campagne de mesure.....	135
6.3	Résultats et discussion.....	140
6.3.1	Évaluation de la fissuration par l'analyse d'image	140
6.3.2	Campagne de mesure	146
6.3.3	Investigation de la fissuration interne	152
6.3.4	Effet de différents paramètres sur le problème de la fissuration	166
6.3.5	Fissuration par d'autres paramètres	174
6.4	Conclusions	176
CHAPITRE 7.....		178
Évaluation de la fissuration dans les anodes fabriquées à l'échelle pilote au laboratoire d'UQAC.....		178
7.1	Introduction	178
7.2	Travail expérimental.....	179
7.2.1	Anodes fabriquées.....	179
7.2.2	Caractérisation des anodes.....	181
7.2.3	Cuisson.....	184
7.2.4	Mesure de l'évolution de la résistivité électrique pendant la cuisson.....	187
7.3	Résultats et discussion.....	188
7.3.1	Effet de l'agrégat	189
7.3.2	Effet des mégots.....	193
7.3.3	Effet de pourcentage du brai	198
7.3.4	Effet du temps de vibration.....	204
7.3.5	Effet de pression	208
7.3.6	Effet du procédé de refroidissement	212
7.3.7	Impact du taux de chauffage sur la fissuration	217
7.3.8	Niveau de cuisson et fissuration	229

7.3.1	Corrélation entre les propriétés de l'anode et la qualité des anodes	235
7.3.2	Mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson à différents taux de chauffage.....	237
7.4	Effet des paramètres d'opération sur la qualité des anodes (laboratoire/usine)	239
7.5	Conclusions	241
	CHAPITRE 8.....	243
	Conclusions générales et recommandations	243
8.1	Conclusions	243
8.2	Recommandations	247
	BIBLIOGRAPHIE.....	250

Liste des figures

Figure 1.1: Schéma de production des anodes en carbone dans l'industrie de l'aluminium.	5
Figure 2.1 : Représentation des différentes configurations de fissures dans les anodes : (a) fissures verticales, (b) fissures horizontales, (c) fissures des coins [6].	19
Figure 2.2 : Classification des fissures selon leur taille : (a) fissures microscopiques, (b) fissures macroscopiques.	20
Figure 2.3 : Agrandissement (50 X) d'une surface de coke fissurée [23].	22
Figure 2.4 : Échantillons des anodes cuites : (a) bonne qualité avec brai A, (b) présence de fissures avec brai B (les deux anodes ont été préparées à l'aide de ces deux brais A et B dans les mêmes conditions).	24
Figure 2.5 Impact de différents paramètres de production sur la fissuration [40].	29
Figure 2.6 : Vue en plan de l'anode montrant la localisation de l'échantillon de base.	36
Figure 2.7 : Localisations 2 et 3 dans l'anode où se trouve la fissure (attribuée à la faible densité) [61].	37
Figure 2.8 : Positions des rainures dans les anodes en carbones [62].	38
Figure 2.9 : Dimensions de l'échantillon.	41
Figure 2.10 : Échantillons d'anodes cuites [72].	43
Figure 2.11 : Image d'un échantillon d'une anode cuite donnée par la technique de l'analyse d'image [77].	45
Figure 2.12 : Système macroscopique pour la caractérisation d'une anode cuite [80].	46
Figure 2.13 : Image de comparaison entre une anode crue et une anode cuite [83].	47
Figure 2.14 : X-ray tomographie (INRS-ETE) [86].	48
Figure 2.15 : Mesure de la résistance électrique d'une anode par l'équipement développé par Rio Tinto Alcan [102].	51
Figure 2.16 : Effet des rainures sur la fissuration des anodes. a) anode crue, b) anode cuite [106].	52
Figure 3.1 : Détermination (a) de la longueur moyenne et (b) du diamètre moyen de l'échantillon.	56
Figure 3.2 : Technique d'analyse par microscopie optique.	59
Figure 3.3 : Appareil de microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de la fissuration dans des échantillons d'anodes cuites.	59
Figure 3.4 : Appareils tomographiques utilisés : (a) analyse des petits échantillons, (b) analyse des anodes de laboratoire.	61
Figure 3.5 : Appareil à ultrason utilisé pour la caractérisation de la fissuration dans les échantillons d'anodes cuites.	62
Figure 3.6 : Appareil Gilson Testing Screen, modèle TS-1 pour le tamisage de coke (préparation des fractions).	65
Figure 3.7 : Mélangeur.	66
Figure 3.8 : Compaction de la pâte, vibro-compacteur.	67
Figure 3.9 : Appareil de mesure de la résistivité électrique pour une anode en carbone.	70

Figure 3.10 : Mesure de la résistivité pendant la cuisson, positionnement de l'anode dans la boîte réfractaire de four.....	71
Figure 3.11 : Montage complet pour la mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson des anodes.	72
Figure 3.12 : Four de cuisson de type PYRADIA avec emplacement des thermocouples..	73
Figure 3.13 : Alvéole où les anodes de Tvs ont été enfournées.....	74
Figure 3.14 : Paquet de 6 anodes prêtes pour l'enfournement.....	75
 Figure 4.1 : Division de l'anode en blocs.	80
Figure 4.2 : Schéma explicatif de différents tests réalisés sur l'anode crue industrielle.	80
Figure 4.3 : Division de la carotte selon les lignes et les périmètres pour la mesure de la résistivité électrique : (a) échantillon de 50 mm × 130 mm, (b) échantillon de 50 mm × 50 mm.	81
Figure 4.4 : Variation de la résistivité électrique relative d'une anode crue selon l'axe X.	83
Figure 4.5 : Variation de la densité apparente relative d'une anode crue selon l'axe X.	84
Figure 4.6 : Variation de la résistivité électrique de l'échantillon avec la résistance la plus élevée (a) sur plusieurs lignes de mesures et (b) selon les deux périmètres.	85
Figure 4.7 : Localisation de la zone la plus résistive d'un échantillon.	86
Figure 4.8 : Variation de la résistivité électrique de l'échantillon avec la résistance la moins élevée (a) sur plusieurs lignes de mesures et (b) selon les quatre périmètres.....	86
Figure 4.9 : Les images (a) et (c) ont été prises par une caméra, elles représentent les zones résistives pour les échantillons 50 mm × 130 mm (moins résistif) et 50 mm × 50 mm (plus résistif) respectivement. Les images (b) et (d) représentent les mêmes zones après traitement par l'analyse d'image; la couleur jaune représente les pores ou les fissures.....	87
Figure 4.10 : Résultats de l'analyse des images 1,9 mm × 1,45 mm, (a) et (c) obtenues par la microscopie optique et (b) et (d) traitées par l'analyse d'image (la couleur jaune représente les pores ou les fissures, violette le brai et le coke est donné par la couleur noire).	89
Figure 4.11 : Analyse d'un échantillon (diamètre : 50 mm, hauteur : 12,66 mm) d'une anode crue par tomographie pour plusieurs niveaux de hauteur : (a) bas, (b) milieu, (c) haut et (d) positions des sections transversales montrées dans les images de (a) à (c).	91
Figure 4.12 : Distribution de la fissuration d'un échantillon parallélépipède (taille 20 mm x 12,5 mm x 15,8 mm) d'une anode cuite en 2D par la tomographie : (a) bas de l'échantillon, (b) milieu, (c) niveau supérieur de l'échantillon et (d) positions des sections transversales montrées dans les images de (a) à (c).....	93
Figure 4.13: Plan d'échantillonnage, cas fissuration surfacique.	95
Figure 4.14 : Plan d'échantillonnage, cas fissuration en profondeur.....	96
Figure 4.15 : Images qui représentent les différentes zones des fissures surfaciques : (a) fissure de l'extrémité 1, (b) et (c) fissures à la frontière de milieu, (d) fissures de l'extrémité 2. (e) positions des fissures de (a) à (d) sur la surface de l'échantillon.	97

Figure 4.16 : Distribution du coke et de la fissuration dans les deux extrémités: (a) particules de coke (blanc) en extrémité 1, (b) fissure (gris) en extrémité 1, (c) particules de coke (blanc) en extrémité 2, (d) fissure (gris) en extrémité 2.	98
Figure 4.17 : (a-f) Images de la microscopie optique représentant la fissuration dans les différentes sections (de 1 à 6); (g) : leurs positions dans l'échantillon.....	100
Figure 4.18 : Fissures dans l'échantillon d'anode étudié.....	102
Figure 4.19 : Pourcentage de la fissuration dans l'échantillon d'anode étudié.	103
Figure 4.20 : Détermination de la largeur de la fissuration de l'échantillon d'anode analysé.	104
Figure 4.21 : Distribution de la largeur d'une fissure le long de sa longueur.	104
Figure 4.22 : Évolution de la température de cuisson à différents taux de chauffage.	107
Figure 4.23 : Mécanisme de fissuration dans l'échantillon cuit à un taux de chauffage standard (a) milieu de la fissuration, (b) fin de la fissuration.	108
Figure 4.24 : Images des échantillons cuits générées par le système d'ultra-son. (a) échantillon cuit à un taux de chauffage élevé, (b) échantillon cuit à un taux de chauffage très élevé.	109
Figure 5.1 : Division du bloc d'anode en parties lors de calcul de la température de transfert de chaleur par conduction transitoire en 1D dans la direction X.	114
Figure 5.2: Mesure du profil de la température de refroidissement d'une anode crue.	117
Figure 5.3 : Position du point de mesure de la température de refroidissement d'une anode crue, 1 : côté droit de l'anode.	117
Figure 5.4 : Évolution de la température de refroidissement expérimentale de six anodes fabriquées avec différentes matières premières. 27 et 29 coke frais type 1, 31 et 32 coke frais de type 2, 35 et 38 coke de type 1 avec 25 % de mégots.	119
Figure 5.5 : Le profil de refroidissement (température vs. temps) d'une anode.....	121
Figure 5.6: Effet du type d'agrégat sur la vitesse de refroidissement maximale des anodes crues.	121
Figure 5.7 : Stress thermique provoqué à la surface des anodes fabriquées dans différents agrégats.	122
Figure 5.8 : Évolution de la température de refroidissement expérimentale de 4 anodes fabriquées à différents temps de vibration. (Anodes 27 et 29 avec T_v+15 s, anodes 50 et 57 à T_v s)	124
Figure 5.9 : Effet du temps de vibration sur la vitesse de refroidissement des anodes crues.	125
Figure 5.10 : Estimation du stress thermique provoqué sur la surface des anodes fabriquées pour deux temps de vibration (T_v et T_v+15 s).	126
Figure 5.11 : Profils de température de refroidissement pour les trois techniques utilisées. air libre (24 °C), air forcé ($v=4,13$ m/s, 23 °C) et bain d'eau (20 °C).....	128
Figure 6.1 : Image d'une fissure horizontale pour un échantillon d'une anode cuite : (a) image originale, (b) image traitée.	134
Figure 6.2 : Image représentant une fissure verticale dans une anode cuite : (a) image originale (b) image traitée.....	135

Figure 6.3 : Distribution des vingt-cinq (25) carottes sur la surface d'une anode.....	138
Figure 6.4 : Classification de la fissuration selon des zones.	138
Figure 6.5 : Classification de la fissuration selon leurs types (horizontale, verticale, inclinée).	139
Figure 6.6 : Distribution de la surface d'une fissure d'un échantillon d'anode cuite.....	141
Figure 6.7 : Distribution de largeur relative d'une fissure horizontale le long de sa longueur, pics rouges : plus large, pics bleus : moins large.....	142
Figure 6.8 : Longueur de la fissure en fonction de sa distance au bas de l'anode.....	143
Figure 6.9 : Variation de la longueur des fissures et de la distance entre cette dernière et le bas de l'anode.	144
Figure 6.10 : Répartition d'une fissure verticale, sur la surface analysée d'une anode cuite.	144
Figure 6.11 : Distribution de la largeur de la fissure verticale sur sa longueur, pics rouges représentent les maximums des largeurs et les bleus pour les plus faibles).	145
Figure 6.12: Différents types des fissures développées sur la surface des anodes de test.	147
Figure 6.13 : Distribution de la fissuration selon les vibro-compacteurs et pour les deux limites du temps de vibration.....	148
Figure 6.14 : Effet de vibro-compacteurs sur la fissuration surfacique des anodes de test.	149
Figure 6.15: Bouchon cassé.	150
Figure 6.16 : Distribution du pourcentage des bouchons cassés.	151
Figure 6.17 : Tracer de la probabilité normale pour la densité de fissuration relative.	153
Figure 6.18 : Distribution de la densité de fissuration moyenne selon les parties de l'anode (vert : partie droite, rouge : partie centrale et bleu : partie gauche).....	154
Figure 6.19 : Distribution globale de la densité de fissuration sur les trois parties de l'anode.	155
Figure 6.20 : Distribution de la densité de fissuration selon les trois zones de l'anode (bleu : zone I (bas), rouge : zone II (milieu) et vert : zone III (haut)).	156
Figure 6.21 : Distribution de la densité de fissuration sur les trois zones de l'anode.....	157
Figure 6.22 : Distribution de la densité de fissuration selon leurs types (vert : fissure inclinée, rouge : fissure horizontale et bleu : fissure verticale).	158
Figure 6.23 : Distribution moyenne de la densité de fissuration relative selon les types (verticale, horizontale et inclinée).	159
Figure 6.24 : Répartition de la densité de fissuration moyenne sur les différentes anodes de tests.	160
Figure 6.25 : Distribution de la densité apparente moyenne pour les 24 anodes cuites de tests.	161
Figure 6.26 : Distribution de la résistivité électrique moyenne pour les 24 anodes cuites.	163
Figure 6.27 : Variation de la densité de fissuration relative en fonction de la résistivité relative pour toutes les anodes de tests.	165
Figure 6.28 : Effet des mégots sur la densité de fissuration relative.	166
Figure 6.29 : Effet des vibro-compacteurs et le temps de vibration sur la fissuration.	168
Figure 6.30 : Effet du type de brai sur la densité de fissuration relative.	169

Figure 6.31 : Effet de pression sur la densité de fissuration.	170
Figure 6.32 : Variation de la densité apparente cuite en fonction de la pression	171
Figure 6.33 : Variation de la densité de fissuration relative aux différentes positions dans le four.	172
Figure 6.34 : Effet des rangs sur la densité de fissuration pour les 4 vibro-compacteurs.	174
Figure 6.35 : Fissuration causée par la présence d'une impureté.	175
Figure 6.36 : Autre forme d'impureté peut causer le problème de la fissuration.	176
Figure 7.1 : Technique de mesure de distribution de la résistivité électrique pour une anode de laboratoire.	181
Figure 7.2 : Évaluation des défauts par la tomographie pour une anode crue : (a) Image prise par tomographie-anode crue, (b) Détection des défauts dans une anode crue.	183
Figure 7.3 : Image générée par le logiciel de l'analyse tomographique.	184
Figure 7.4 : Système de mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson. (a) montage complet, (b) points de mesures.	187
Figure 7.5 : Effet de l'agrégat sur certaines propriétés physiques. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement. (e) densité de fissuration surfacique dans les deux anodes cuites.	190
Figure 7.6: Effet de l'agrégat sur la qualité des anodes. Analyse tomographique : (a) anode standard, (c) anode avec agrégat modifié. Distribution de la résistivité électrique : (b) anode standard, (d) anode avec agrégat modifié.	193
Figure 7.7 : Effet des mégots. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	194
Figure 7.8 : Effet des mégots sur la qualité des anodes. Analyse tomographique : (a) anode avec un % de mégots élevé, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique : (b) anode avec un % de mégots élevé, (d) anode standard.	197
Figure 7.9 : Effet du pourcentage de brai. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique dans les anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique dans les anodes cuites.	199
Figure 7.10 : Résultat d'inspection visuelle des anodes crues fabriquées à différents pourcentages de brai : (a) quantité de brai élevée, (b) quantité de brai faible.	201
Figure 7.11 : Effet du brai. Analyse tomographique; (a) anode avec un % faible, (c) anode standard, (e) anode avec un % élevé. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec un % faible, (d) anode standard, (f) anode avec un % élevé.	203
Figure 7.12 : Effet du temps de vibration. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	205

Figure 7.13 : Effet du temps de vibration sur la qualité des anodes. Analyse tomographique; (a) anode avec plus de compaction, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec plus de compaction, (d) anode standard.	207
Figure 7.14 : Effet de la pression. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	209
Figure 7.15 : Effet de la pression sur la qualité des anodes. Analyse tomographique; (a) anode avec moins de pression, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec moins de pression, (d) anode standard.	211
Figure 7.16 : Effet du procédé de refroidissement. (a)-(b) % des défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	214
Figure 7.17 : Effet du procédé de refroidissement. Analyse tomographique; (a) anode refroidie par l'air forcé, (c) anode refroidie dans un bain d'eau, (e) anode refroidie par l'air libre. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode refroidie par l'air forcé, (d) anode refroidie dans un bain d'eau, (f) anode refroidie par l'air libre.	216
Figure 7.18 : Évolution de la cuisson à différents taux de chauffage, (a) profils de température, (b) temps de fonctionnement.	218
Figure 7.19 : Effet du taux de chauffage. (a) résistivité électrique crue, (b) % des défauts et résistivité électrique des anodes cuites, (c) densité apparente des anodes crues, (d) densité apparente et densité optique des anodes cuites, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	220
Figure 7.20 : Effet du taux de chauffage sur la qualité des anodes sans mégots. Distribution de la résistivité électrique : (a) taux de chauffage élevé, (c) moyen et (e) combiné. Analyse tomographique (b) taux de chauffage élevé, (d) moyen et (f) combiné.	222
Figure 7.21 : Effet du taux de chauffage. (a)-(b) % des défauts et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	224
Figure 7.22 : Effet du taux de chauffage (anodes avec mégots). Distribution de la résistivité électrique : (a) taux de chauffage élevé, (b) moyen et (c) combiné. Analyse tomographique : (d) taux de chauffage élevé, (e) moyen et (f) combiné.	227
Figure 7.23 : Déroulement de l'opération pour différents niveaux de cuisson. (a) profils de la température, (b) durée de cuisson.	229
Figure 7.24 : Caractérisation des anodes cuites à différents niveaux de cuisson. (a)-(b) % des défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.	231
Figure 7.25 : Qualité des anodes à différents niveaux de cuisson. Distribution de la résistivité électrique, (b) niveaux de cuisson à 200 °C, (d) à 600 °C et (f) à 1050 °C. Analyse tomographique : (a) niveaux de cuisson à 200 °C, (c) à 600 °C et (f) à 1050 °C.	234

- Figure 7.26 : Corrélations entre les propriétés de l'anode et les défauts internes. (a) et (b) défauts *vs* résistivité dans les anodes crues et cuites respectivement, (c) et (d) défauts *vs* densité optique dans les anodes crues et cuites respectivement, (e) et (f) défauts *vs* densité apparente dans les anodes crues et cuites respectivement.236
- Figure 7.27 : Évolution de la résistivité électrique moyenne en fonction de la température de cuisson pour différents taux de chauffage, rouge : élevé, bleu : moyen, vert : faible, violet : combiné.238

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Paramètres influençant l'apparition des fissures dans les anodes denses.....	9
Tableau 2.1 : Degré d'influence des facteurs qui provoquent les différentes configurations de la fissuration des anodes [6].....	17
Tableau 2.2 : Propriétés pour les deux échantillons de brais (A, B).....	24
Tableau 2.3 : Gamme de températures de la pâte d'anode pour différents types de compression [6].....	27
Tableau 2.4 : Différentes conditions de cuisson des anodes crues.	35
Tableau 3.1 : Technique de mesure de la densité apparente.....	56
Tableau 3.2 : Technique de mesure de la résistivité électrique.	58
Tableau 4.1 : Caractéristiques de différents échantillons utilisés.....	79
Tableau 4.2 : Caractéristiques des carottes sélectionnées.....	81
Tableau 4.3 : Caractéristiques dimensionnelles des deux échantillons.	90
Tableau 4.4 : Étapes de cuisson à différents taux de chauffages.	106
Tableau 5.1 : Différentes conditions de refroidissement des anodes crues*.	118
Tableau 5.2 : Estimation de vitesse de la première heure de refroidissement pour les différentes techniques utilisées.	129
Tableau 6.1 : Différents paramètres de fabrication des anodes de tests	136
Tableau 6.2 : Positions des anodes dans les deux alvéoles.....	137
Tableau 6.3 : Résultats de l'inspection des bouchons.	150
Tableau 7.1: Composition des anodes fabriquées (avec l'utilisation des mêmes pourcentages des FD (poussier) et BMP (produits broyés)).....	180
Tableau 7.2 : Différentes expériences de cuisson réalisées.	186
Tableau 7.3: Analyse des résultats des anodes selon l'effet de différents paramètres.	189

Chapitre 1

Introduction

1.1 Généralité

Le métal le plus abondant qui se trouve dans la croûte terrestre est l'aluminium (8,1 %). Cependant, dans la nature on le trouve sous sa forme oxydée Al_2O_3 (alumine). Généralement, le traitement de la bauxite est réalisé par le procédé Bayer, la technique permet d'extraire l'alumine à partir de bauxite. Le processus utilisé à l'échelle industrielle pour la production d'aluminium est le procédé Hall-Héroult. Ainsi le métal est obtenu par l'électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolite et l'oxygène dégagé est réduit en dioxyde de carbone. Le processus a été découvert en 1886 par Hall aux États-Unis et à la même époque par Héroult en France.

Le carbone nécessaire pour faire fonctionner le procédé est fourni par les anodes qui sont consommées. Les cellules d'électrolyses modernes utilisent les anodes précuites, mais il existe d'autres cellules nommées Søderberg. En revanche, les Søderberg ont de nombreux inconvénients par rapport aux cellules précuites. Elles nécessitent une grande énergie électrique et une consommation de carbone plus élevée, et en plus, émettent divers hydrocarbures (sous forme de gaz). Dans le bain électrolytique, le courant électrique passe

par la cellule de l'électrolyse, ce qui permet de dissocier l'aluminium et l'oxygène de l'alumine à une température d'environ 950 °C.

L'industrie de l'aluminium est en développement continue, et cette évolution demande une amélioration constante dans chaque partie de toute la chaîne des procédés de production. Dans l'opération de réduction électrolytique de l'alumine en aluminium, les anodes en carbone et l'énergie sont les éléments essentiels. Les anodes sont des matières consommables dans le procédé d'électrolyse. La contribution des anodes est évaluée à 15 % du coût total de fabrication de l'aluminium [1]. Cependant, cette contribution peut aller jusqu'à 25 % si la qualité des anodes est mauvaise. Il est mentionné que la qualité des anodes dans les cellules d'électrolyse a une influence primordiale sur l'efficacité du procédé de réduction de l'alumine. Généralement, la qualité des anodes doit être évaluée avant leur utilisation, et la présence de la fissuration est considérée comme un signe de mauvaise qualité de ces anodes.

Plusieurs domaines rencontrent des difficultés causées par la présence de la fissuration, à savoir, l'aéronautique, l'installation nucléaire, les différentes constructions en béton et spécifiquement dans les anodes fabriquées à base du carbone destinées à la fabrication de l'aluminium. Le développement d'une fissure dans une anode, à l'échelle microscopique ou macroscopique, est considéré comme une discontinuité dans le matériau.

L'objectif de ce projet est d'identifier l'influence des différents paramètres, de la préparation de la pâte jusqu'à la cuisson, sur la formation des fissures. L'industrie d'aluminium produit des anodes denses de plus en plus; ce qui entraîne l'augmentation de la fissuration des anodes. C'est un domaine à étudier parce que cela affecte la qualité

des anodes et par la suite la performance et la rentabilité du processus de fabrication de l'aluminium. Ce qui a pour résultat l'augmentation du coût de l'aluminium, sans écarter la problématique environnementale liée à l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre. L'étude consiste aussi à la compréhension des mécanismes de formation des différents types des fissures qui se produisent lors des étapes de la fabrication des anodes denses. Dans la première étape, les différents paramètres de préparation de la pâte d'anode (composition du mélange, comportement du mélange, compactage, type et vitesse de refroidissement) ont été étudiés pour connaître l'influence de la fabrication des anodes crues sur l'initiation de la fissuration. La deuxième étape était l'étude des conditions de cuisson des anodes crues, par les intermédiaires de la température maximale et du temps de cuisson.

Au niveau industriel, l'identification de la présence des fissures sur la surface des anodes se fait par une inspection visuelle avant et après la phase de cuisson. Les anodes qui présentent des anomalies sont comparées avec des normes existantes. Toutes les anodes qui présentent un défaut et qui ne respectent pas ces normes sont automatiquement rejetées. Cela entraîne un coût supplémentaire sur le processus de production de l'aluminium.

L'identification de la fissuration dans les anodes de laboratoires a été réalisée par une étude de caractérisation *via* différentes techniques telles que l'analyse de surface (MEB, microscopie optique), la tomographie, la distribution de la résistivité électrique, ainsi que la détermination de certaines propriétés physiques des anodes (densité apparente et résistivité électrique). Ces dernières ont été corrélées avec les paramètres de la fissuration.

1.2 Différentes étapes de production des anodes en carbone

L'anode en carbone est constituée essentiellement de coke calciné, de mégots issus de restes d'anodes au retour de l'électrolyse et de rejets d'anodes non conformes (rejetées à l'état cru ou cuit après inspections). Après le concassage et le broyage des anodes, des mégots et des grandes particules de coke pour réduire leur taille selon les besoins, les différents constituants granulaires (agrégat sec) est mélangé à des proportions bien déterminées. Ensuite, ces différentes fractions granulométriques de l'agrégat sec sont mélangées avec le brai liquide dans un mélangeur pour obtenir une pâte qui sert à la fabrication des anodes crues. La pâte obtenue est transférée dans un moule et, par le biais d'un vibro-compacteur, la pâte est compactée sous une certaine pression. À la fin de cette étape, l'anode crue sort sous sa forme finale à une température pouvant atteindre 170 °C, et pour cette raison, il est indispensable de procéder au refroidissement de ces anodes crues qui se trouvent dans un état fragile. La figure 1.1 montre ce processus.

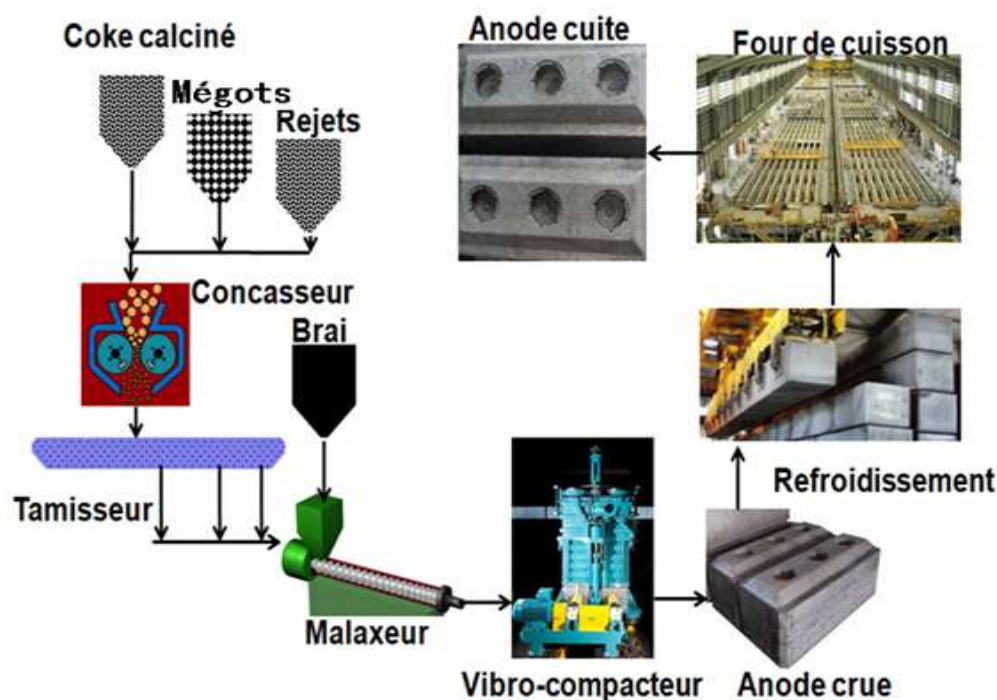


Figure 1.1: Schéma de production des anodes en carbone dans l'industrie de l'aluminium.

Après le refroidissement, les anodes sont acheminées vers le four où elles y restent un cycle complet de cuisson. À la fin de cette étape, les anodes cuites se trouvent avec leurs propriétés finales. Une inspection de l'état de ces anodes est nécessaire pour sélectionner celles avec de bonne qualité. Toute présence de fissuration entraîne une dégradation de la qualité de ces anodes.

1.3 Problématique

La fabrication de l'aluminium par le procédé d'électrolyse nécessite l'utilisation d'électrodes (anodes et cathodes). L'anode, fabriquée à base de carbone (coke du pétrole et brai de goudron de houille), génère un coût qui peut aller jusqu'à 25 % du coût total. Par conséquent, les étapes de préparation restent indispensables pour obtenir une bonne qualité

d'anode. Pendant ces étapes, des fissures se produisent dans les anodes denses, et leurs mécanismes de formation ne sont pas bien connus actuellement.

Le fait que plusieurs paramètres aient une influence importante sur la fissuration crée une complexité supplémentaire pour la compréhension du mécanisme de formation des fissures. Ces dernières provoquent une perturbation dans les cellules d'électrolyse et conduisent à une augmentation de la consommation d'énergie. Les anodes denses sont caractérisées par leur densité élevée et leur résistivité électrique faible; mais, avec de telles caractéristiques, on risque de provoquer des fissures par l'accumulation de la surpression dans le bloc d'anode qui est relâchée dans la première étape de la cuisson (entre 25 °C et 200 °C), où cette surpression est plus élevée pour les anodes denses. Les fissures peuvent être formées aussi pendant la dévolatilisation du brai (200 °C à 600 °C). La cause de la fissuration dans la période de dévolatilisation doit être étudiée. La présence des fissures dans les anodes denses, provoquée par les différents paramètres de la chaîne de production, conduit à l'augmentation du taux de rejet des anodes (à l'état cru ou bien après la cuisson). Cela entraîne un coût supplémentaire pour la production.

La mauvaise qualité d'anode, provoquée par la formation de fissures, engendre une diminution de la durée de vie de l'anode et donne une perturbation de la stabilité de la cellule d'électrolyse et, par conséquent, une augmentation du dégagement des gaz à effet de serre. Cet état de l'anode est caractérisé par une résistivité électrique élevée. Cela provoque une consommation plus élevée d'énergie, donc un coût supplémentaire pour le procédé de fabrication de l'aluminium.

Sans compréhension des causes et des mécanismes de la fissuration, l'industrie ne peut pas réduire le coût, la consommation énergétique et les émissions de gaz à effet de serre. Le transfert des connaissances acquises dans ce projet permettra à l'industrie de faire les développements technologiques nécessaires pour effectuer des actions correctives.

1.4 Objectif

La qualité de l'anode peut être jugée en fonction des différentes propriétés physiques, chimiques, électriques, thermiques et mécaniques obtenues lors des différentes étapes de fabrication.

Le principal objectif du projet est d'étudier et de comprendre les mécanismes de la formation des fissures par la caractérisation des anodes produites, tant au laboratoire de l'UQAC qu'industriellement, en utilisant différentes techniques. Cela nous permet de trouver les conditions optimales servant à minimiser la fissuration. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

-Effectuer la caractérisation des fissures en fonction des différents paramètres de fabrication des anodes crues du laboratoire, ainsi que ceux de cuisson tels que la composition de la matière première (granulométrie des particules du coke, pourcentage des mégots et quantité du brai), la préparation de l'anode crue (pression et temps de compaction, vitesse et technique de refroidissement) et le processus de cuisson (taux de chauffage et le niveau de cuisson). Cela nous ramène à révéler l'effet des propriétés des matières premières et des paramètres de préparation de l'anode crue, c'est-à-dire, l'influence de ces conditions sur la formation des fissures dans ces étapes et même dans l'étape de cuisson.

-Identifier l'origine de la formation des fissures dans les anodes denses par l'étude de divers types de fissuration à l'échelle microscopique à l'aide des méthodes de caractérisation structurelle (pour les détails, voir la partie 1.5. Méthodologie générale).

-Déterminer les conditions favorisant la minimisation des fissures et les appliquer aux anodes produites au laboratoire de l'UQAC. La compréhension du processus de formation des fissures permet de fixer le protocole de correction. Ensuite, le transfert des connaissances à l'industrie aide à faire les développements technologiques pour l'application aux anodes industrielles.

L'amélioration de la qualité des anodes denses conduit à la diminution de la résistivité électrique et par conséquent à la réduction de la consommation d'énergie. Une bonne qualité d'anode donne une bonne stabilité de la cellule d'électrolyse, ce qui permet de réduire le dégagement des gaz à effet de serre.

1.5 Méthodologie générale

La réalisation des objectifs du projet a été effectuée selon la méthodologie suivante :

1. Le travail a commencé par une recherche bibliographique concernant les différents travaux effectués dans le même domaine.

Plusieurs paramètres peuvent provoquer le problème de la fissuration dans les anodes en carbone. Certains entre eux ont été choisis pour cette étude, ils sont répartis sur plusieurs étapes et présentés dans le tableau 1.1. Mais, il y en a d'autres qui ne sont pas étudiés, comme la granulométrie en détail, les fractions et le type de coke, le degré de

calcination de coke, le type de brai, l'énergie et la température de malaxage, l'amplitude et la fréquence de vibration, etc.

Tableau 1.1 : Paramètres influençant l'apparition des fissures dans les anodes denses.

Étape		Paramètres	Nombre d'anodes testées
Matière première		-Pourcentage du brai (deux limites)	5
		-Pourcentage des mégots (une limite)	
		-Distribution des tailles des particules (modifiée)	
		-Standard	
Procédés de production de l'anode crue		-Temps de vibration (une limite)	4
		-Force de compactage (une limite)	
		-Procédé de refroidissement : air forcé	
		-Procédé de refroidissement : bain d'eau	
Cuisson	Taux de chauffage moyen	-Arrêter la cuisson à 200 °C	14
		-Arrêter la cuisson à 400 °C	
		-Arrêter la cuisson à 600 °C	
		-Arrêter la cuisson à 800 °C	
		-Arrêter la cuisson à 1050 °C	
	Différents taux de chauffage. Anodes avec mégots	-Taux de chauffage bas	
		-Taux de chauffage moyen	
		-Taux de chauffage élevé	
		- Taux de chauffage combiné	
	Différents taux de chauffage. Anodes sans mégots	-Taux de chauffage bas	
		-Taux de chauffage moyen	
		-Taux de chauffage élevé	
		- Taux de chauffage combiné	

2. Une étude appliquée sur les anodes industrielles a été effectuée par l'utilisation de certains tests physiques, tels que la distribution de la densité apparente, la

distribution de la résistivité électrique ainsi qu'une analyse surfacique par l'utilisation des différentes techniques de caractérisation comme la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

3. Plusieurs anodes de laboratoires ont été préparées en utilisant différentes compositions de pâte qui a été compactée sous diverses conditions. L'analyse des défauts internes de ces anodes a été effectuée par la tomographie.
4. Les différentes sections du four industriel et les conditions de cuisson ont été reproduites dans un four expérimental. Les échantillons d'anode ont été placés dans le four tout en respectant les conditions de cuisson pour simuler le four industriel. L'évolution de la température a été mesurée par les thermocouples placés à différents points de l'anode. Le processus de cuisson a été arrêté à différentes températures, puis une caractérisation générale de l'anode a été effectuée pour visualiser la fissuration. Ceci a permis de localiser à quel stade il y a eu la formation des fissures. En même temps, les différentes propriétés de l'anode ont été mesurées pour corrélérer ces dernières avec la formation de fissures. La caractérisation a été réalisée avec la tomographie et par la mesure de la résistivité électrique. L'étude a compris aussi une partie qui permet de caractériser une anode crue afin de vérifier si les fissures sont générées par les différentes étapes de production de l'anode.
5. La phase de la cuisson est une étape déterminante pour la qualité de l'anode. En particulier, le taux de chauffage a une influence primordiale sur la formation des fissures dans des anodes denses. Une étude, consistant en la répartition des

différents taux de chauffage en fonction de la température de cuisson, a été réalisée afin d'identifier les limites critiques de température. La détermination du taux de chauffage approprié nous a ramené à des actions correctives sur la phase de cuisson.

6. Une méthodologie a été développée ainsi que la conception d'un montage a été réalisée pour suivre l'évolution de la résistivité électrique pendant la cuisson, et cela pour différentes conditions de cuisson.
7. Une investigation concernant les effets du refroidissement d'une anode crue de laboratoire et des variables du processus de cuisson sur les propriétés de cette anode et sur la formation des fissures a également été effectuée.
8. Certaines fissures se forment à la surface et certaines à l'intérieur des anodes (de laboratoire); l'origine de ces deux types de fissuration a aussi été examinée.

1.6 Originalité du sujet

Une anode cuite de bonne qualité doit avoir une grande densité, une faible résistivité électrique, une faible réactivité à l'air et au dioxyde de carbone (CO_2) et avec moins de fissures possibles. L'obtention d'une telle qualité d'anode permet d'avoir un meilleur rendement de production d'aluminium et de diminuer la consommation d'énergie et la quantité de gaz à effet de serre émise. La fissuration des anodes denses est l'un des problèmes les plus compliqués dans les alumineries. Les mécanismes d'apparition des fissures ne sont pas bien connus, que ce soit de savoir à quelles étapes de la chaîne ces fissures se produisent ou encore quels paramètres ont une influence majeure.

Le problème de la fissuration des anodes denses peut apparaître dans l'étape de la préparation de la matière première. Elle dépend de la taille des particules de coke et du pourcentage des constituants. Les différents paramètres des procédés, mis en jeu dans la réalisation de la production des anodes crues, peuvent provoquer la formation de fissure à différents stades de la chaîne :

- préparation de la matière première en mélangeant des produits venant de différentes sources,
- malaxage ou mélange de la pâte d'anode,
- vibro-compactage de la pâte,
- opération de refroidissement de l'anode crue.

Dans la dernière étape, les paramètres de cuisson, tels que le taux de chauffage et sa variation durant la montée de la température des anodes, ont des effets primordiaux sur la formation des fissures. Les valeurs appropriées de ces paramètres, qui aident à minimiser l'apparition de la fissuration, ne sont pas encore bien connues. Généralement, la plupart des chercheurs dans le domaine de cuisson parlent de deux étapes (la première entre 0 °C et 200 °C et la deuxième entre 200 °C et 600 °C) où la fissuration se manifeste. La mesure de la résistivité électrique de l'anode pendant la cuisson permet d'identifier sur quelle plage de température se produit le dégagement des composés volatils et la carbonisation du brai qui ont un impact sur la fissuration.

L'originalité du sujet est non seulement la réalisation de la recherche dans un domaine d'intérêt pour l'industrie de l'aluminium, mais aussi l'approche scientifique systématique de la fissuration dans des anodes denses en carbone. Le projet commence

avec une étude de la fissuration à l'échelle microscopique et se termine par des investigations à l'échelle macroscopique dans des anodes pilotes produites à l'UQAC sous différentes conditions et des anodes industrielles. Les connaissances acquises ont été appliquées pour la production des anodes avec une fissuration minimale. Le transfert de connaissance du mécanisme de fissuration permettra à l'industrie de développer de nouvelles approches et de techniques pour la fabrication d'anodes avec un minimum de fissures.

1.7 Portée des travaux

Dans les chapitres 1, 2 et 3, l'introduction, la recherche bibliographique et la méthodologie générale sont présentées, respectivement.

La caractérisation de la fissuration des anodes en carbones (industrielles ou de laboratoires) a été faite par plusieurs techniques et tests. Dans les chapitres de résultats, plusieurs échantillons ont été utilisés. Cette section a un objectif de clarifier l'origine et le type de chaque échantillon, ainsi que les tests effectués.

Dans le chapitre 4, les résultats de l'analyse de plusieurs types d'échantillons, effectuée en utilisant diverses méthodes de caractérisation, sont présentés. Les détails par rapport aux échantillons et aux méthodes de caractérisation sont donnés au début du chapitre 4.

Le chapitre 5 consiste à suivre l'évolution de la température de refroidissement de 9 anodes fabriquées au laboratoire par les différentes matières premières et sous l'effet de la variation du temps de vibration.

Le chapitre 6 est réservé pour la caractérisation des anodes industrielles. Dans cette partie, les résultats de trois types d'analyse réalisés sur les anodes industrielles sont présentés et discutés:

Analyse qualitative de la fissuration

Deux anodes industrielles non conformes (rejetées) ont été à la base d'un test de caractérisation de la fissuration (une avec une fissure horizontale et l'autre avec une fissure verticale (section 6.3.1)).

Évaluation de la fissuration horizontale

L'étude a été réalisée sur la chaîne de production des anodes industrielle, elle consiste à inspecter 13 anodes cuites rejetées (chaque anode comportant une fissure horizontale). L'étude a pour objectif de connaître l'effet de la distance entre la fissuration et le bas de l'anode sur la taille de la fissuration horizontal (section 6.3.1.3).

Campagne de mesure

L'évaluation de la fissuration a été faite par une campagne de mesure qui comporte 24 anodes industrielles cuites. Une inspection visuelle a été faite sur les anodes entières ; par contre, les propriétés physiques ont été mesurées sur des carottes prélevées de ces anodes.

Dans le chapitre 7, l'évaluation de la qualité des anodes de laboratoires fabriquées avec différentes conditions a été effectuée par l'inspection visuelle, l'utilisation d'une technique d'investigation (tomographie) et la mesure de certaines propriétés physiques (densité et résistivité électrique). Ces tests ont été effectués sur 23 anodes (section 7.2.1).

1.8 Retombées attendues

Ce travail a un double intérêt dont l'un est académique et l'autre est industriel. La clarification de l'un des problèmes majeurs de l'industrie d'aluminium concernant la fissuration des anodes denses sera une contribution considérable aux travaux réalisés dans le domaine de l'aluminium. Il sera une aide pour les chercheurs qui travaillent dans ce contexte.

L'intérêt industriel de ce travail réside dans les applications des développements technologiques à l'industrie de l'aluminium, qui reste l'une des plus importantes industries au Canada et au Québec. Huit des neuf usines d'aluminium se trouvent au Québec. Aujourd'hui, l'industrie de l'aluminium a tendance à augmenter la densité des anodes pour réduire la consommation énergétique, les émissions environnementales, le coût de la production et surtout pour répondre aux besoins technologiques dû à l'augmentation continue du courant dans l'électrolyse. La formation des fissures est un des problèmes majeurs liés à la production des anodes denses. Ce travail nous a permis de déterminer le mécanisme de formation des fissures dans les anodes denses, ce qui n'est pas bien connu actuellement. En conséquence, nous avons pu identifier les paramètres clés qui affectent la formation des fissures. La modification du procédé de façon à minimiser les fissures permettra la production des anodes denses et leur utilisation dans l'électrolyse. Aussi, cela aidera le Québec et le Canada à maintenir leur position comme un des plus importants producteurs et exportateurs d'aluminium.

Chapitre 2

Recherche bibliographique sur la fissuration des anodes en carbone

2.1 Fissuration des anodes

L'un des objectifs, lors de la fabrication des anodes, est d'obtenir une densité élevée. Cette dernière est influencée par la nature de la matière première (coke, brai), la composition de l'agrégat sec et la qualité de ses composantes, la quantité du brai dans l'anode crue, les différents paramètres des procédés et des équipements utilisés dans le processus de production de l'anode crue, et finalement les différents paramètres de cuisson. La valeur de la densité de l'anode cuite peut aller jusqu'à $1,570 \text{ g/cm}^3$ [2]. La densité dépend aussi de la technologie utilisée pour fabriquer l'anode [3]. Le coût de fabrication de l'anode peut être réparti sur les différentes étapes de la production selon leur importance [4] :

1. Cuisson de l'anode, y compris le traitement des effluents gazeux (60 %) ;
2. Production de la pâte d'anode, formulation et refroidissement (30 %) ;
3. Stockage des matières premières (10 %).

Les anodes en carbone utilisées dans les processus de production d'aluminium par l'électrolyse sont consommables et sont donc remplacées périodiquement. En effet, pendant cette période, l'anode subit un choc thermique par l'augmentation de la

température due au transfert thermique. Les contraintes thermiques générées peuvent produire des fissures de différentes formes (aux coins, horizontales, verticales) [5].

L'étude du mécanisme de formation des fissures permet de comprendre leurs origines et, par conséquent, de formuler une correction par la suite pour résoudre le problème.

Le tableau 2.1 regroupe le degré d'influence des facteurs qui provoquent les différentes configurations de la fissuration des anodes [6] (voir la figure 2.1).

Tableau 2.1 : Degré d'influence des facteurs qui provoquent les différentes configurations de la fissuration des anodes [6].

Facteur d'influence	Fissurations des côtés	Fissurations verticales	Fissurations horizontales
Matières premières	++	+	+
Composition de la pâte d'anode	++	+	
Mélange de la pâte d'anode	+	+	
Formation d'anode (compactage)	+	+	++
Cuisson d'anode crue		++	
Anode reliée avec la tige (scellement)		++	
Choc thermique	+++	++	+

2.1.1 Fissuration par choc thermique

Les anodes subissent des conditions thermiques qui provoquent la formation de fissures (coins, verticales) [7]. Le choc thermique a une influence sur la formation des

fissures dans les anodes à l'échelle microscopique où l'hétérogénéité de la microstructure entraîne une différence du coefficient d'expansion thermique dans les diverses parties de l'anode [8]. Le processus de la fabrication provoque une orientation de la microstructure [9]. La résistance au choc thermique pour une anode en carbone peut être évaluée en utilisant un certain nombre des facteurs dont le stress thermique qui est engendré par une différence de température et qui cause le développement des fissures [10]; les défauts dans l'anode en carbone peuvent être provoqués aussi par le choc thermique lorsque elle est insérée dans le bain électrolytique [11]. La fissuration peut aussi être provoquée par la matière première et le niveau de cuisson (température finale) [12]. La modélisation mathématique peut aider à évaluer la fissuration des anodes sous l'influence du choc thermique [13]. Donc, le mécanisme de fissuration est relié à la microstructure hétérogène et à la présence des contraintes créées pendant le refroidissement des anodes après la compaction. Les mécanismes conduisant à la propagation des fissures dans les anodes en carbone ont été étudiés par Forsta et al. [14]. Le travail est basé sur l'élaboration d'un modèle thermomécanique sur le choc thermique. La résistance au choc thermique d'une anode en carbone est un paramètre très important pour expliquer la fissuration des anodes dans la cellule d'électrolyse. Une étude, basée sur les propriétés mécaniques et la modélisation de stress thermique d'une anode en carbone, a été réalisée pour suivre l'initiation et la propagation des fissures [15].

2.1.2 Classification de la fissuration dans des anodes en carbone

Généralement la fissuration dans des anodes denses en carbone commence à l'échelle microscopique, et ensuite, se développe pour donner des macrofissures. Elles

peuvent prendre plusieurs formes selon leurs positions dans les anodes.

Classification de la fissuration selon la position dans les anodes

La figure 2.1 représente les différentes configurations de la fissuration provoquée par les facteurs cités dans le tableau 2.1 [6, 16, 17].

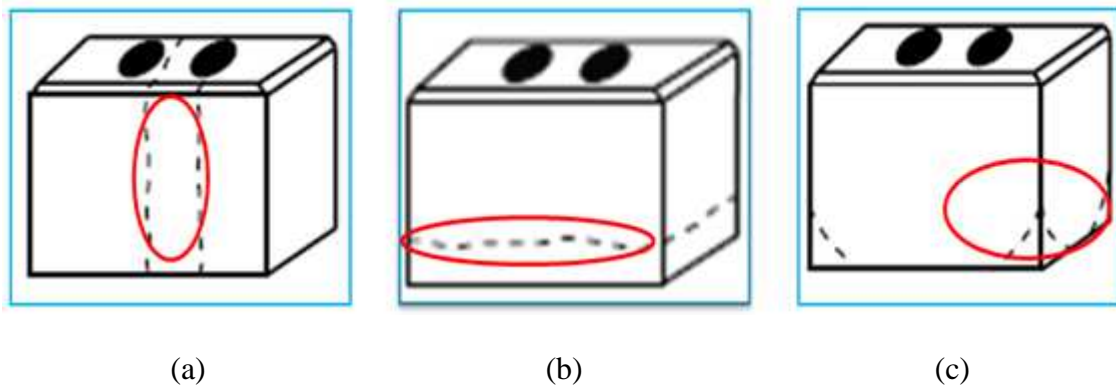
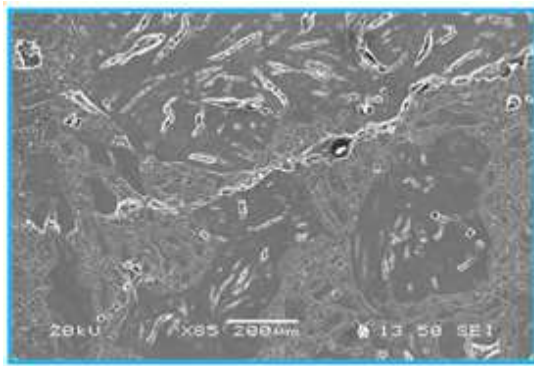


Figure 2.1 : Représentation des différentes configurations de fissures dans les anodes :

(a) fissures verticales, (b) fissures horizontales, (c) fissures des coins [6].

Classification de la fissuration selon leurs tailles dans les anodes

Le problème de la fissuration peut être aussi classifié selon l'échelle choisie de leur grandeur. Des fissures microscopiques, illustrées à la figure 2.2-(a), peuvent se développer pour donner des fissures macroscopiques, montrées à la figure 2.2-(b), qui peuvent diviser l'anode en deux blocs.



(a)



(b)

Figure 2.2 : Classification des fissures selon leur taille : (a) fissures microscopiques,
(b) fissures macroscopiques.

2.2 Influence de la matière première sur la qualité des anodes crues

Très peu des travaux sont réalisés dans le domaine de l'influence de la matière première sur la fissuration. Cette section consiste de donner une idée globale sur les caractéristiques des constituants de l'anode (le brai et le coke). Les différents facteurs qui ont une influence sur la qualité finale de l'anode sont répartis en trois stades [18], à savoir :

1. Matière première de la pâte d'anode ;
2. Processus de la fabrication des anodes crues (mixage, compactage, refroidissement) ;
3. Processus de cuisson.

La connaissance de la composition (incluant le soufre et les métaux) et des propriétés physiques et chimiques du coke de pétrole, en tant que composant dominant dans la production des anodes en carbone, reste nécessaire. L'étude effectuée par

Rodenovc [19] montre que si le coke ne contient pas beaucoup de sodium, de vanadium et de soufre (instable thermiquement), une bonne efficacité de liaison entre le coke et le brai peut être obtenue après la cuisson. La présence de soufre, avec une quantité optimale, aide à diminuer les réactivités. Par contre, le sodium et le vanadium augmentent ces réactivités (au CO_2 et à l'air).

2.2.1 Coke de pétrole

Le coke de pétrole vert est un produit issu de la raffinerie du pétrole. Il s'agit en fait d'une fraction lourde du pétrole qui contient également (sur une base pondérée) 8,5 % à 12 % de composés volatils, 0,5 % à 5 % de soufre, 6 % à 14 % d'eau et des traces de métaux [20]. Si le coke est encore non calciné, il a tendance à absorber de l'oxygène (oxydation). En effet, il est obligatoire de le calciner avant son oxydation [21] afin d'augmenter sa conductivité électrique et de stabiliser sa structure. Edwards et ses collaborateurs [22] ont travaillé sur la classification des différentes catégories de cokes, ainsi que de leur influence sur la qualité des anodes (fissuration, densité, émission de SO_2 , impuretés métalliques et oxydation des anodes). Aussi, l'origine des impuretés et leur distribution dans le coke de pétrole calciné ont fait l'objet d'une étude réalisée par Edwards [23]. Il a ainsi démontré que les quantités importantes en calcium trouvées dans les fractions fines de coke de pétrole calciné en question ont une influence négative sur la réactivité au CO_2 des anodes et que les V, Ni et S sont toujours répartis de manière uniforme dans toute la matrice de carbone. La figure 2.3 montre une surface de coke fissurée.

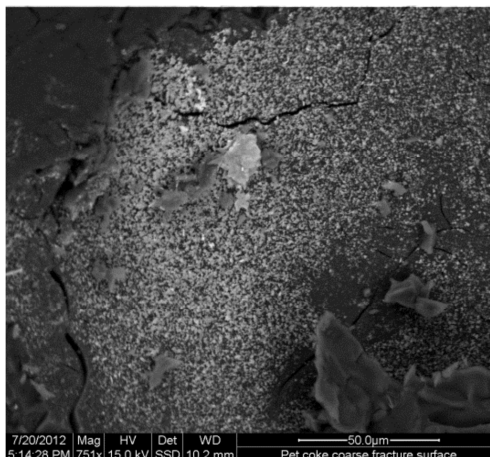


Figure 2.3 : Agrandissement (50 X) d'une surface de coke fissurée [23].

Plusieurs auteurs comme Meiler [6], Cheng et al. [24], Rocha et al. [25] ont caractérisé le coke de pétrole en déterminant la composition et les propriétés physico-chimiques après calcination.

2.2.2 Brai de remplissage

C'était la première fois au États-Unis que l'industrie de fabrication de divers produits à partir de distillation du goudron a été faite, l'un de ces produits est le brai de houille [26]. Il s'agit de la fraction non volatile du goudron de houille qui reste au fond de la colonne après la vaporisation de toutes les huiles contenues dans le goudron. En masse, il représente environ 50 % du goudron. Le brai, qui est caractérisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, est constitué de nombreux composés chimiques [27] dont des molécules aromatiques polycycliques tel que l'a montré Gosselin [28]. À la température ambiante, il se présente sous la forme d'un solide cassant de couleur noire. Il devient fluide à une température supérieure à la température de ramollissement qui dépend de la composition chimique du brai. Il peut être aussi assimilé à une résine [28]. Le

brai est soumis à plusieurs traitements thermiques pour améliorer sa qualité avant d'être utilisé pour la fabrication des anodes [29].

Du côté environnemental, le traitement des fumées lors du dégagement des composés volatils du brai est devenu une étape nécessaire à la fabrication des anodes pour l'industrie d'aluminium [30].

2.3 Influence du mélange de la matière première et de la préparation de l'agrégat sec sur la fissuration

Généralement, il est nécessaire de connaître les conditions optimales du mélange. Celles-ci dépendent de la préparation de l'agrégat sec. Une optimisation de la composition du mélange doit être réalisée sur la base des points suivants :

1. En termes de comportement, une anode obtenue par un mélange de la matière première contenant une grande quantité de particules fines nécessite une grande quantité du brai (liant). La dévolatilisation de ce dernier lors de cuisson conduit à une augmentation de la pression des gaz et par conséquent à la création de fissures. Plusieurs études sont réalisées pour comprendre l'influence de la taille des particules [31] et de leur calcination sur la formation des fissures [32].
2. Les caractéristiques (la viscosité et le pourcentage en quinoléine) du brai ont une importance considérable sur la fissuration. On peut constater cette influence par une étude réalisée dans le même cadre [33]. Cette étude consiste à préparer deux anodes avec deux brais (A et B) qui diffèrent par leur viscosité et par le pourcentage en quinoléine insoluble (tableau 2.2). Le reste des propriétés sont similaires. Dans la

figure 2.4, nous observons l'état des deux anodes après la cuisson sous les mêmes conditions.

Tableau 2.2 : Propriétés pour les deux échantillons de brais (A, B).

Brai	% QI	Viscosité (cP)	
		T=155 °C	T=185 °C
A	11	8700	750
B	6	4600	640



(a)



(b)

Figure 2.4 : Échantillons des anodes cuites : (a) bonne qualité avec brai A, (b) présence de fissures avec brai B (les deux anodes ont été préparées à l'aide de ces deux brais A et B dans les mêmes conditions).

La fissuration verticale est généralement provoquée par la température et la pression de moulage, le taux de refroidissement après le moulage et le taux de libération des gaz. Il a été montré que l'anode avec le brai A présente une résistance à la fissuration plus élevée que celle fabriquée avec le brai B. Cela peut être dû à la

faible quantité des volatiles et de plus de quinoléine insoluble (QI), la quantité de gaz volatil a une influence sur la fissuration pendant la cuisson [33].

3. Afin d'améliorer les propriétés permettant de lutter contre le choc thermique, il est important d'utiliser une granulométrie optimale avec une meilleure distribution des particules (pas beaucoup des grosses par rapport aux fines et pas beaucoup de fines par rapport aux grosses) et avec une quantité optimale pour les particules moyennes. Cela conduit à l'obtention d'une pâte avec une meilleure consistance. Toute optimisation passe par un compromis entre le comportement du mélange et la formation des fissures.

En effet, l'utilisation d'une faible énergie au malaxage donne une mauvaise distribution du brai (dans le bloc d'anode). Cela conduit à une distribution non homogène des propriétés (et une grande porosité). Par contre, pour une très grande énergie de mixage (excessive; plus de 15 kWh/t), il y a un risque d'écraser les grosses particules [6].

Une énergie de mixage modérée (pas en excès et pas en déficit) diminue la viscosité de la pâte crue et conduit à une meilleure efficacité du mélange. La température utilisée pour effectuer l'opération de malaxage de la pâte (brai, agrégat) varie généralement entre 165 et 175 °C [34]. La préparation de l'agrégat sec et de la pâte influence directement la résistance à la fissuration des anodes. L'optimisation combinée entre ces deux étapes est donc nécessaire pour obtenir une bonne qualité d'anode.

2.4 Influence du procédé de préparation des anodes denses sur leur fissuration

Lorsque la composition de la granulométrie est bien définie, l'agrégat est mélangé avec du brai liquide. La qualité des anodes en carbone utilisées pour la production d'aluminium dépend de différents paramètres liés à l'étape de malaxage des matières premières ainsi que de la température et du temps de malaxage. Ces paramètres peuvent être corrélés avec certaines propriétés de l'anode, comme la densité et la porosité [35]. Lors de la fabrication des anodes en carbone, la composition de la pâte a un rôle primordial pour obtenir une bonne qualité de ces anodes.

L'optimisation de cette composition permet ainsi de diminuer la réactivité de l'anode et la perméabilité à l'air. Des corrélations entre la composition (65 % coke frais, 20 % mégots et 15 % du brai) de l'anode et ses propriétés ont été mises en évidence par Xie et al. [36]. Les deux sections suivantes présentent la recherche bibliographique sur le mélange de la pâte et la formation des anodes crues pour mettre en contexte la discussion de la fissuration dans les sections qui les suivent.

2.4.1 Mélange de la pâte d'anode

La quantité du brai a un effet considérable sur l'agrégat et sa distribution granulométrique tandis que la température du malaxage a un effet sur l'apparence visuelle de la pâte (selon imagerie de la pâte de laboratoire) [37]. La bonne formulation est obtenue par la meilleure proportion des matières mélangées. La qualité du produit final dépend de l'état (pureté, humidité) et de la composition en masse de la pâte [31]. Lors de la première étape, les particules de coke sont réduites par un concasseur à préchauffage [38]. Lors de la

deuxième étape, le travail consiste à broyer les particules de coke (bien déterminées selon la technologie utilisée). Zhuchkov et Khramenko [33] ont donné une distribution des tailles des particules et leurs pourcentages : les grosses particules 30 %, les particules moyennes 20 %, les particules de faibles tailles 20 %, et enfin 30 % sont des poussières. Cette distribution a été utilisée pour la fabrication des anodes de test citées dans la section 2.3.

2.4.2 Formation du bloc d'anode par compactage ou pression

Le procédé qui utilise le vibro-compactage est plus avantageux que celui utilisant la presse. Le vibro-compactage utilise une température plus élevée, ce qui permet d'améliorer la viscosité de la pâte. Cela exige une réduction du liant (brai), ce qui a une influence positive sur le comportement de l'anode pendant la cuisson. De même, la diminution de la viscosité de la pâte va rendre la densité plus homogène au sein de l'anode; donc, l'utilisation de la technique de vibro-compactage est recommandée pour la production des blocs d'anodes.

2.4.3 Influence du traitement de la pâte (compactage) sur la fissuration

La température de la pâte est l'un des paramètres les plus sensibles dans la formation du bloc d'anode (tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Gamme de températures de la pâte d'anode pour différents types de compression [6].

	T (°C) normale	T (°C) sous vide
Vibro-compacteur	140-150	155-165
Sous pression	105-115	115-125

Il est évident que la taille et la géométrie de l'anode jouent un rôle important sur la libération des composés volatils du brai. Une anode de grande taille est plus susceptible de former des fissures du fait que les volatiles libérés ont un parcours plus important à effectuer pour sortir du bloc. Dans certains cas, la distribution du brai n'est pas homogène. Avec une température élevée, le brai peut se concentrer dans certains endroits comparativement à d'autres. Par conséquent, des fissures sont préférentiellement créées par la dévolatilisation du brai dans ces endroits de forte concentration si la pression et la vitesse de compactage sont élevées [39]. La distribution non uniforme de la densité à l'intérieur de l'anode est souvent produite lorsque la pâte d'anode est remplie dans le moule de façon aléatoire.

D'une façon générale, le problème de fissuration peut être causé par plusieurs facteurs. Une étude a été achevée sur ce sujet [40]. Le travail consiste en la détermination de l'influence des paramètres extrinsèques (paramètres de l'usine) et des propriétés intrinsèques des anodes. Les résultats montrent que la cause majeure de ce problème est la propagation des fissures préexistantes. Les fissures formées pendant le processus de cuisson sont le résultat d'un gradient de densité dans l'anode crue. La figure 2.5 montre l'importance que prennent les différents paramètres de production dans l'apparition de problèmes de fissuration.

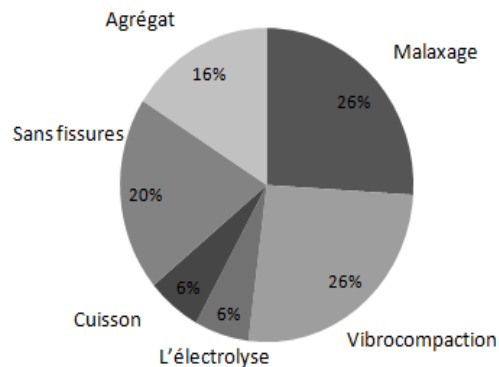


Figure 2.5 Impact de différents paramètres de production sur la fissuration [40].

2.4.4 Influence du refroidissement des anodes crues sur la fissuration

Le refroidissement peut être réalisé par la pulvérisation d'eau, dans un bain d'eau, ou par air (libre ou forcée). Si le milieu de refroidissement est l'eau, le temps de séjour d'une anode à l'intérieur de la section de refroidissement est inférieur à 90 min; par contre, si le milieu de refroidissement est l'air, le temps de refroidissement est plus long (en moyenne 540 min) [41]. Généralement, les anodes vibro-compactées ont besoin d'être refroidies plus que celles formées par des presses à cause de la température de formation plus élevée. Dans les deux cas, la température du fluide de refroidissement doit être ajustée de manière appropriée pour qu'un gradient de température élevé ne se développe pas entre le fluide et la surface de l'anode. Lorsque l'utilisation d'une température faible pour refroidir, l'anode est exposée à un stress thermique important qui peut dépasser la limite supportée par l'anode (cette limite dépende des propriétés d'anodes).

Durant le refroidissement de l'anode, c'est sa surface qui subit un choc thermique. Généralement, l'apparition des fissures se fait à partir de la surface. Si l'anode est refroidie

de façon uniforme (c'est-à-dire que toutes les faces sont soumises au même type de refroidissement simultanément), la distribution des contraintes est la même partout et, par conséquent, les fissures ne se développent pas dans une direction préférentielle. Toutefois, si l'anode déjà présente des défauts (comme fissures) à cause des différents paramètres cités [6], les contraintes thermiques seront plus susceptibles de provoquer une propagation supplémentaire des fissures préexistantes en surface dans le plan horizontal [6] (même avec un refroidissement uniforme). Par contre, il y a des fissures qui peuvent aussi se former à l'intérieur de l'anode.

Les anodes crues à la température de compaction sont sensibles à la formation des fissures. Le transport, la manipulation et le stockage des anodes crues doivent se faire d'une manière attentionnée. Le refroidissement des anodes formées à une température élevée (généralement les anodes vibro-compactées) nécessite le refroidissement par l'eau à contre-courant ou par immersion dans l'eau à une température avoisinant les 70 °C. Pour les anodes formées à une température relativement faible (anode par presse) le refroidissement par l'air peut être efficace [42].

De très petites fissures peuvent se former en raison du refroidissement rapide provoquées par une contraction excessive à la surface de l'anode (sous l'effet d'un gradient de température élevé entre la surface et le centre d'anode). La libération des stress emprisonnés, formés à la fois par l'étape de compaction et par le procédé de refroidissement, conduit à la formation de fissures verticales par la dé-volatilisation de brai pendant la phase de cuisson [43].

2.5 Influence du processus de cuisson sur la fissuration

2.5.1 Cuisson des anodes

La qualité finale de l'anode dépend de la performance de l'opération de cuisson [44]. La cuisson est considérée comme l'étape la plus importante dans le processus de production des anodes durant lequel elles sortent de la chaîne de préparation avec des caractéristiques qui permettent de résister à la fissuration. La phase de cuisson est l'étape la plus coûteuse de toute la chaîne de production de l'anode. C'est aussi la phase dans laquelle les propriétés des anodes sont fixées. La qualité des anodes dépend (dans cette étape) de la technologie de cuisson utilisée [45]. Les paramètres de cuisson, la température et le gradient à l'intérieur de la chambre ainsi que le taux de chauffage ont une influence considérable sur les propriétés des anodes; à savoir, la densité, les conductivités électrique et thermique.

La cuisson des anodes est réalisée dans des fours caractérisés par plusieurs paramètres et où la température des anodes peut atteindre 1100 °C et plus. Pendant la cuisson, une partie du brai est dégagée sous forme de volatils, l'autre partie est cokéfiée et donne à l'anode sa forme rigide. Les anodes sont déposées dans les chambres du four avec une couverture de particules de coke de fine taille, et cela sert aussi pour remplir l'espace entre les blocs d'anode et les murs de la chambre. La chaleur est fournie en brûlant un carburant sur une période de plusieurs jours. De plus, les volatils libérés par les anodes sont utilisés pour le préchauffage et la cuisson des anodes. Le refroidissement des anodes est effectué avec de l'air qui récupère la chaleur de la masse des anodes en fin de cuisson. Cet air préchauffé est finalement utilisé à l'étape de cuisson. La manière d'injecter le fuel

dans le four a un effet considérable sur l'efficacité de l'opération de cuisson ainsi que la qualité des anodes cuites [46].

2.5.2 Fissuration provoquée par le processus de cuisson

Le processus de cuisson est assez complexe, car il y a plusieurs effets qui permettent de modifier la structure de l'anode. Dans cette étape, on distingue deux phases cruciales :

1. La cuisson entre le début et la température de 200 °C,
2. La cuisson entre 200 °C et 600 °C.

Pendant la phase une (1), la pression provoquée par les différents paramètres de mixage et du refroidissement du bloc d'anode crue est libérée. Cela conduit à une expansion de l'anode. Par conséquent, des contraintes se développent à l'intérieur de l'anode. Si ces contraintes dépassent une certaine limite critique, une fissure verticale apparaît au centre de l'anode. Dans la phase deux (2), la libération des volatils engendre un développement (augmentation) de la pression dans la majeure partie de l'anode. Si cette pression n'est pas suffisamment dégagée, une fissure verticale peut également être créée au centre de l'anode (comme le phénomène de la phase 1). Quand la température dépasse le point de distillation du brai, les volatils se dégagent à travers les micropores de l'anode, ils provoquent la formation de microfissures par le développement de ces pores. Il est donc important d'effectuer l'étape de cuisson en utilisant un taux de chauffage bien limité pour éviter de développer des fissures par augmentation de la pression.

Phase 1 : Libération des contraintes (surpression) internes

Selon la géométrie de l'anode, la surpression est orientée vers la surface et conduit à des fissures verticales passant par le centre de l'anode. D'autres types de fissuration sont provoqués si les contraintes déjà présentes à l'intérieur de l'anode atteignent un certain seuil lors du compactage et du refroidissement. Ces contraintes sont diminuées lorsque la viscosité du brai est assez faible. Il est possible de refroidir les anodes crues par l'air ou par l'eau (par pulvérisation ou dans un bain). Le processus de libération de la surpression emprisonnée à l'intérieur de l'anode est arrêté rapidement lorsque le refroidissement est réalisé par l'eau. Cela augmente encore de façon importante la pression dans l'anode. Dans le cas où le refroidissement est réalisé par l'air, le taux de chauffage pendant la cuisson peut se faire à une vitesse plus élevée [6].

Les taux maximums de chauffage, jusqu'à une température de 200 °C, sont :

- 5 °C/h pour le refroidissement par l'eau,
- 100 °C/h pour le refroidissement par l'air.

Ces conditions sont valables pour les anodes formées par compression à une température de 120 °C. Un taux de chauffage élevé peut engendrer des fissures lors de la cuisson. Généralement, lorsqu'un taux de chauffage élevé est utilisé, l'opération demande plus d'énergie (surtout au début de cuisson) [47]. Selon Dagoberto et al. [48], un taux de chauffage maximum de 15 °C/h ne doit pas être dépassé pour éviter la formation des fissures.

Phase 2 : Volatilisation du brai

La qualité des anodes utilisées dans la cellule d'électrolyse dépend énormément de la phase de cuisson (leur durée de vie et leur consommation sont liées directement à la température finale de cuisson) [49]. Dans cette étape, l'apparition des fissures peut être provoquée par les procédés de préparation de l'anode ou par le dégagement des volatils du brai entre 200 C et 600 °C. Bien que ces deux mécanismes soient complètement différents et indépendants l'un de l'autre, la forme des fissures est identique dans les deux cas, ce qui rend l'origine exacte des fissures difficile à déterminer. La fissuration des anodes pourrait être provoquée par les gradients de température les plus élevés pendant la dévolatilisation du brai [50].

Le tableau 2.4 représente les différentes conditions publiées par les chercheurs décrivant les gammes et les taux de chauffage utilisés lors de la cuisson des anodes crues.

Tableau 2.4 : Différentes conditions de cuisson des anodes crues.

Gamme de températures (°C)	Taux de chauffage (°C/h)	Température finale (°C) et le temps de maintien (h)	Référence
20-150	100	1100 °C 20 h	[51]
150-300	10		
300-1100	50		
20-150	100	1100 °C 20 h	[52]
150-300	10		
300-1100	50		
200-600	10-14	1050-1200 °C	[53]
20-150	100	1100 °C 20 h	[54]
150-300	10		
300-1100	50		
Initiale-800	-	1100 °C (950-1250 °C) 20 h	[55]
800-1100	-		
200-600	<12	1100 °C	[56]
200-600	10-14	1050-1200 °C	[57]

L'augmentation du taux de chauffage de 10 °C/h à 15 °C/h entraîne une augmentation de 36 % du flux maximum de composés volatils à partir de l'anode, aussi la pression interne maximale du gaz est augmentée de 36 % [58]. Une meilleure distribution du brai dans le bloc d'anode entraîne une réduction de la pression interne (due à la dévolatilisation) pendant la cuisson; cela conduit à une anode avec moins de fissures [59].

Les résultats trouvés par l'usine d'aluminium de « VALCO » lors de l'investigation sur la fissuration sont illustrés dans la figure 2.7 [61].

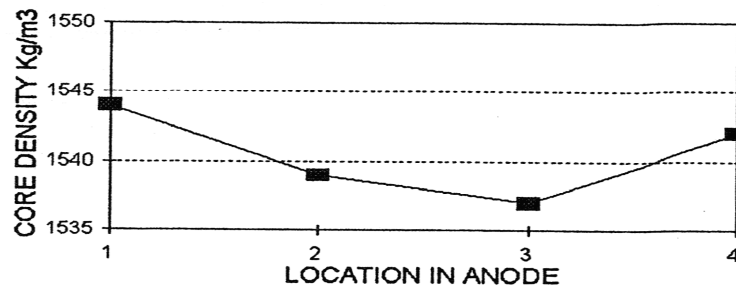


Figure 2.7 : Localisations 2 et 3 dans l'anode où se trouve la fissure (attribuée à la faible densité) [61].

D'après cette investigation les résultats montrent que le problème de la fissuration est lié à plusieurs raisons :

- la distribution non uniforme de la pâte dans le moule qui est considérée comme la principale cause de la fissuration.
- la fissuration a été causée par la force d'expansion de la partie métallique insérée dans les bouchons de l'anode.
- d'autres causes peuvent provoquer le problème de la fissuration, il s'agit des conditions d'électrolyse et le niveau de l'humidité dans l'agrégat de l'anode.

2.6.2 Expériences d'Alouette

La meilleure manière de former les rainures des anodes en carbones est dans l'étape de compaction de la pâte dans le moule. Aluminerie Alouette a travaillé dans ce contexte

pour optimiser le niveau des rainures en raison de la fissuration et de la ségrégation dans les anodes. Les positions des rainures sont représentées dans la figure 2.8 [62].

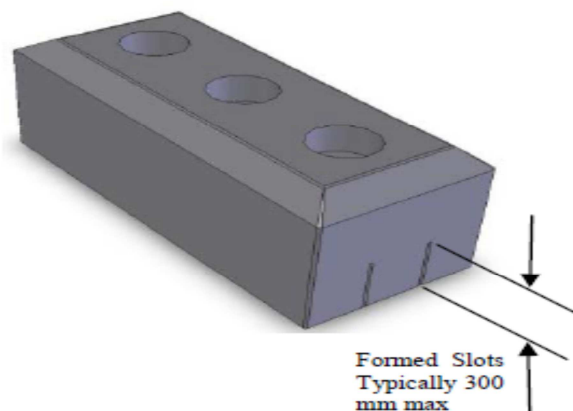


Figure 2.8 : Positions des rainures dans les anodes en carbones [62].

La méthode adoptée pour optimiser la hauteur des rainures est basée sur plusieurs étapes :

- 1- collecter les données;
- 2- caractérisation des anodes crues;
- 3- conception d'un modèle approprié;
- 4- meilleure définition de la conception des rainures.

La décision finale de l'étude a été pour augmenter le niveau jusqu'à 400 mm [62].

2.6.3 Expériences d'ALCOA

Une collaboration entre ALCOA et R&D carbone a été faite, dans le but de résoudre les problèmes de fonctionnement et aussi pour atteindre certains niveaux de performance. La qualité des anodes et la performance des cuves ont été améliorées:

-une réduction dans les anodes de mauvaise qualité : de 100 à 20 anodes/semaine

- une réduction pour la consommation de la pâte d'anode : de 540 à 485 kg/t Al
- une amélioration dans la consommation d'énergie : de 18,0 à 16,8 kWh/t Al

On a pu constater que la production de l'aluminium a été améliorée de 10 % avec une diminution significative du coût [63].

2.6.4 Expériences de DUBAL

En 2006, Dubai Aluminum Company (DUBAL) était l'une des alumineries les plus grandes au monde, avec une capacité de production de 370000 anodes/année, avec différentes tailles et diverses configurations. Un travail d'optimisation dans la partie des processus dynamiques a été réalisé. Ils ont basé leur recherche sur l'optimisation des paramètres de procédés comme la quantité du brai, le débit de la pâte et l'augmentation de la densité des anodes. Un système pilote mobile a été utilisé pour la préparation des échantillons afin d'effectuer des évaluations pendant l'optimisation des procédés [64].

Lors d'une autre expérience de DUBAL en 2008, le travail a été effectué avec des fours horizontaux de cuisson d'anodes. L'augmentation du courant électrique dans l'électrolyse requiert l'utilisation de plusieurs configurations des anodes, rendant l'opération du four plus compliquée. Le défi pour DUBAL était dans l'optimisation au niveau de l'opération du four pour améliorer la qualité des anodes et augmenter la productivité [65]. En 2014, des études statistiques sur l'influence de différents paramètres (poids d'anode, mégots, niveau de la cuve et voltage, etc.) sur la consommation du carbone et les problèmes développés dans l'anode ont été réalisées par l'Aluminerie DUBAL avec un objectif d'améliorer les conditions pour prendre rapidement les meilleures décisions. Globalement, les résultats suivants ont été obtenus à travers le processus d'optimisation :

- la consommation brute en carbone a été réduite de 5 %;
- la consommation nette en carbone a été améliorée;
- la teneur en Na dans l'anode était d'environ 165 ppm;
- le nombre d'anodes achetées a été réduit [66].

2.6.5 Expériences de EMAL

Emirates Aluminium Company (EMAL) est un partenariat entre DUBAL et MUBDALA. Il s'agit d'une nouvelle aluminerie (2010) avec des fours horizontaux pour la cuisson des anodes. Un travail d'optimisation y a été effectué concernant la qualité des anodes et la performance des fours en se basant sur des propriétés clés des anodes, ainsi que sur la productivité et la consommation d'énergie du four. En particulier, les défis suivants sont confrontés :

- répartition homogène de la température dans le four dans toutes les étapes de cuisson pour obtenir une qualité d'anode uniforme;
- contrôle permettant une combustion complète de tous les volatiles du brai pour minimiser la consommation d'énergie et les émissions;
- contrôle des processus de refroidissement pour maximiser l'efficacité de refroidissement et minimiser la consommation de coke de garnissage [67].

2.7 Évaluation de la qualité des anodes en carbone

2.7.1 Tests déterminant les propriétés d'une anode cuite

La qualité d'une anode est déterminée par plusieurs tests sur des échantillons de dimensions spécifiques (figure 2.9), et généralement l'échantillon a une forme

cylindrique avec un diamètre de 50 mm et une longueur de 250 mm [68, 69].

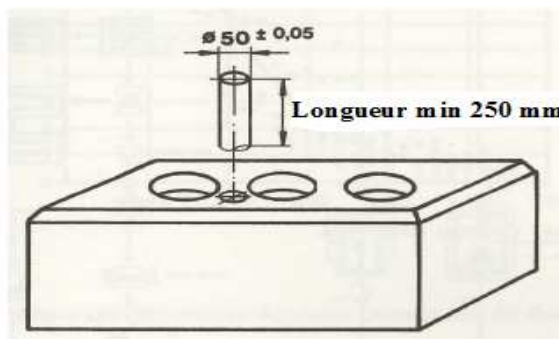


Figure 2.9 : Dimensions de l'échantillon.

Perméabilité à l'air

Ce paramètre est déterminé par la mesure du temps nécessaire pour qu'un certain volume d'air passe dans tout l'échantillon ayant un diamètre de 50 mm et une longueur de 20 mm. Les résultats sont exprimés en nanopermis (1 nperm=1 Darcy/9,87). Pour une bonne anode, la valeur se situe entre 0,5 et 2,0 nperm. La perméabilité est l'une des plus importantes propriétés des anodes en carbone; elle a un impact considérable sur la performance d'une anode cuite. Plusieurs paramètres peuvent influencer la perméabilité à l'air : propriétés du coke de pétrole, densité de l'anode cuite, fines particules. L'objectif dans ce domaine de recherche est d'essayer de diminuer la perméabilité pour améliorer la qualité de l'anode [70].

Densité apparente

On détermine la densité apparente par le pesage à sec d'un échantillon d'une anode cuite de 130 mm de longueur et 50 mm de diamètre. La densité apparente est exprimée en kg/dm^3 avec une déviation de $0,03 \text{ kg/dm}^3$. Une augmentation de densité indique une amélioration de la durée de vie de l'anode. La détermination de la densité apparente en

vrac de coke est un test qui permet d'estimer la fraction de vide. Cela donne une idée sur les quantités de brai et de particules fines de coke [71].

Conductivité thermique

La conductivité thermique de l'anode est déterminée par une méthode comparative qui utilise un échantillon de diamètre de 50 mm et de longueur de 20 mm. Le flux de chaleur est mesuré entre le chauffage électrique (60 °C) et l'eau froide (20 °C) avec des têtes de mesure métalliques. Le résultat est exprimé en W/m K, et généralement la conductivité thermique varie entre 3 et 4,5 W/m K.

Coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique (CTE) est mesuré entre 20 °C et 300 °C et est rapporté comme un coefficient moyen (K^{-1}). La valeur moyenne pour une anode est comprise entre $3,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ et $4,5 \times 10^{-6} K^{-1}$. Une faible valeur de CTE influence positivement la résistance aux chocs thermiques. La nature du coke est importante pour le CTE [68]. Le dilatomètre peut être utilisé pour la caractérisation des échantillons en carbone (voir la figure 2.10) par la détermination de leurs expansions thermiques. Les expériences montrent que l'augmentation du taux de chauffage influence l'expansion initiale et le rétrécissement de l'anode et les pertes pendant la cuisson. Les différents types du brai et de coke ont une importance pour CTE. Une corrélation a été trouvée entre la dilatation thermique (après l'expansion du brai) et la taille de poussière contenue. La faible taille de poussière donne la plus grande expansion [72].



Figure 2.10 : Échantillons d'anodes cuites [72].

2.7.2 Techniques de caractérisation des fissures dans les anodes en carbone

Tous les types de fissures (pore, vide, fracture) sont produits dans les anodes denses par l'effet de la matière première et des procédés de production incluant le processus de cuisson. La classification de ces différents types de fissures peut être réalisée par l'utilisation des techniques de caractérisation et des analyses en surface et en profondeur.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de MEB est une méthode de caractérisation des matériaux par la détermination de la structure de surface. L'analyse d'un échantillon d'anode cuite permet de distinguer neuf caractéristiques de la surface : quatre pour les divers types de vides (un vide avec la forme irrégulière, pores de volatilisation, fissures interlamellaires et les grosses fissures) et les autres qui restent sont formées par le passage des fractures à travers la phase solide de carbone (fissures à travers les interlamelles, fissures dans les particules causées pendant leur concassage, fissure provoquée par l'absence d'un film de brai, des fissures dans la partie du brai carbonisé et dans les petites lamelles).

L'application de la technique MEB pour l'évaluation de l'état des échantillons des anodes en carbones a montré que la qualité de liant joue un rôle important sur la qualité des échantillons testés [73].

Caractérisation des fissures par la technique d'analyse d'image

L'un des défis de la recherche dans ce domaine est de connaître avec précision la répartition des constituants d'une anode crue en carbone ainsi que la distribution et l'évaluation des défauts (fissures et pores). L'analyse d'image est une technique capable d'aller chercher des informations sur le brai, le coke et les pores/fissures dans des échantillons d'anode crue. Le principe de la méthode est basé sur l'utilisation d'une source de lumière pour identifier les constituants de l'anode crue. Dans l'étude élaborée par Bhattacharyay et al. [74], les efforts sont concentrés pour calculer les pourcentages en poids de brai et de coke dans un échantillon d'anode crue. Les résultats trouvés sont proches de la réalité. Le pourcentage de surface couverte par les pores et les fissures a été évalué et ces résultats dépendent de la couleur, l'intensité et la position de la lumière utilisée, ainsi que son angle d'émission.

L'analyse d'image est fréquemment utilisée pour étudier la porosité des matériaux en carbone au lieu de la méthode « porosimétrie au mercure » [75]. Cette technique permet d'avoir une corrélation entre les résultats donnés sous forme d'image et les propriétés de l'anode cuite [76]. La figure 2.11 présente une image d'une anode cuite [77].

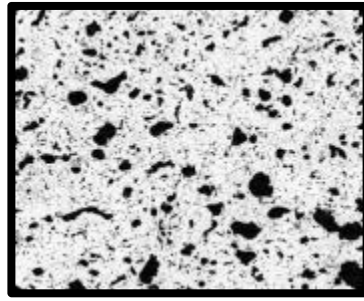


Figure 2.11 : Image d'un échantillon d'une anode cuite donnée par la technique de l'analyse d'image [77].

La même méthode peut être utilisée pour caractériser, par l'analyse des surfaces, les anodes en carbone de type Soderberg [78].

Selon leurs formes, on peut classer les différents types de porosités en quatre catégories :

1. Pores trop petits pour être classés ;
2. Pores allongés (pores de calcination de coke) ;
3. Pores ronds ;
4. Pores irréguliers (pores dans le liant créés à cause d'un mauvais malaxage) [79].

Macroscopie pour l'évaluation de la qualité d'anode

C'est une technique qui permet de regarder la structure et la morphologie des objets à l'échelle macroscopique. Avec cette méthode, il est possible d'identifier de petites fissures formées dans les échantillons analysés. Son utilisation couvre plusieurs domaines de recherches. Cette technique a été utilisée pour la caractérisation des échantillons d'anode en carbone pour l'industrie d'aluminium. Un logiciel adapté sur un USB et une source de lumière flexible sont suffisants pour évaluer et enregistrer la structure intégrale

de l'anode (voir la figure 2.12). Cela aide à obtenir des informations précieuses sur de nombreux problèmes concernant la qualité de l'anode et par conséquent, une amélioration des performances de l'anode [80].



Figure 2.12 : Système macroscopique pour la caractérisation d'une anode cuite [80].

Technique de X-Ray CT (Computed Tomography)

La X-Ray CT est une technique non destructive pour la visualisation complète des caractéristiques à l'intérieur des objets opaques solides et pour l'obtention des informations numériques au sujet des géométries et des propriétés en 3-D. Elle est utile pour un large éventail de matériaux, notamment les roches, les os, la céramique, le métal, etc. [81, 82].

C'est une technique qui permet de donner des informations sur la structure des anodes en carbone (les porosités et les fissures) sous forme d'image à haute résolution. Elle donne aussi la distribution de la densité dans l'échantillon et permet de connaître la structure et l'hétérogénéité des matériaux à l'échelle macroscopique. Son avantage par rapport aux autres techniques est qu'elle permet d'avoir la structure interne des anodes.

Une image qui a été donnée par la technique X-Ray CT est illustrée dans la figure 2.13 [83].

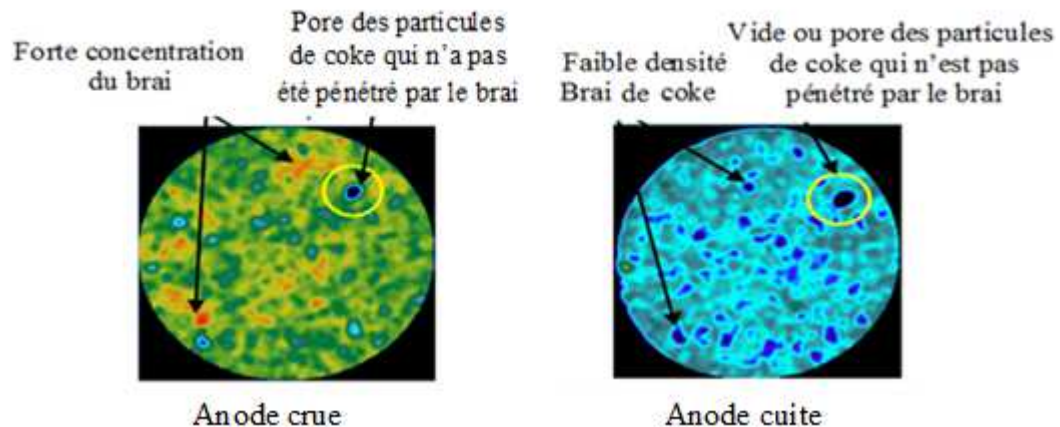


Figure 2.13 : Image de comparaison entre une anode crue et une anode cuite [83].

La tomographie X-ray a été utilisée par Brassard et al. [84] comme technique de caractérisation des blocs de cathode pour la cellule d'électrolyse. Leurs travaux se concentrent surtout sur la pénétration du bain de la cuve et les inclusions dans les blocs cathodiques. La tomographie X-ray (voir la figure 2.14) et l'analyse d'image ont été utilisées comme techniques pour visualiser l'homogénéité de la matrice de la pâte d'anode fabriquée en laboratoire [85]. La même technique a été employée aussi dans le but de calibrer la relation entre l'intensité CT scan et la densité apparente de 3 carottes en carbone. Ce paramètre a été déterminé en fonction de CT nombre, la différence entre la densité mesurée et celle estimée a été évaluée. La porosité a été estimée aussi par l'utilisation de la même technique [86].

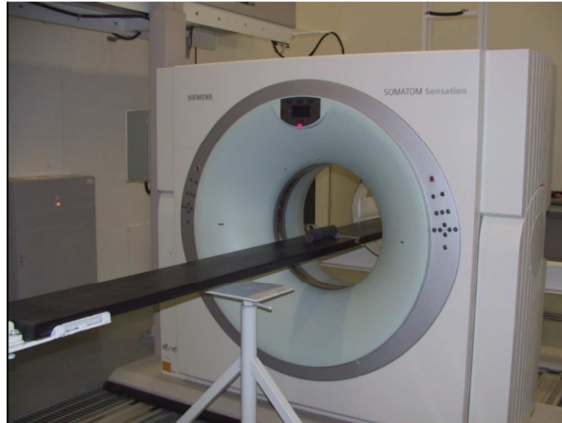


Figure 2.14 : X-ray tomographie (INRS-ETE) [86].

Dans le même contexte, plusieurs échantillons en carbone ont été utilisés pour valider la relation liée entre la densité apparente et l'intensité de CT scan. La densité apparente peut-être estimée par l'utilisation de deux méthodes, l'une est basée sur la mesure du volume et du poids et l'autre par le déplacement d'eau. La densité apparente estimée par CT scan est en bonne relation avec la densité apparente basée sur le déplacement d'eau [87].

Technique ultrasonique

Le principe de la technique consiste à injecter des séries répétitives d'impulsions ultrasonores dans le matériau à l'aide d'un transducteur piézométrique. Chacune de ces impulsions produit des ondes de contraintes qui sont similaires aux événements d'émission acoustique induits par la propagation des microfissures dans le matériau sous contraintes. Plusieurs travaux sont réalisés par l'utilisation de cette technique : détermination de la profondeur de la fissuration [88], détermination de la qualité des bois [89, 90, 91], caractérisation de la dégradation thermique dans les matériaux composites [92], évaluation du cycle de fatigue [93]. Elle a été aussi utilisée pour la mesure des inclusions dans les

alliages [94], ainsi que dans la caractérisation des différents endommagements (NASA) [95]. Les méthodes ultrasonores ont été utilisées par Quiviger et al. [96] pour la caractérisation des fissures dans les bétons. L'étude consiste à réaliser des mesures sur des éprouvettes fissurées à différentes profondeurs.

Une nouvelle procédure expérimentale est présentée pour la caractérisation de la fissuration des éprouvettes de mortier et de béton fibrés (matériaux de construction). Celles-ci ont été endommagées mécaniquement et observées simultanément par corrélation d'images numériques et mesures d'émissions acoustiques. Cette méthodologie a permis de quantifier, localiser et prédire l'endommagement microscopique et macroscopique avec une précision satisfaisante [97].

Évaluation de la porosité d'une anode en carbone

La porosité d'une anode et le développement des pores dépendent de la matière première et du processus de production de l'anode. La porosité d'une anode cuite est formée pendant les étapes de production, de malaxage, de formation du bloc d'anode, ainsi que l'étape de cuisson, Tkac et al. [98] ont travaillé sur l'effet de 5 paramètres (quantité du brai, taille des particules, temps de malaxage, pression de vibration et le taux de chauffage) affectant la porosité des anodes cuites. La microscopie optique a été utilisée comme technique d'évaluation de la porosité des échantillons cuits, de la réactivité (au CO₂ et à l'air) et de certaines autres propriétés physiques.

Le porosimètre au mercure est aussi une technique pour l'évaluation de la porosité des anodes cuites à différentes conditions de cuisson (température finale, temps de cuisson). Edwards et al. [99] ont utilisé cette technique et ont montré que les anodes cuites

à une faible température finale et pendant une longue durée présentent une porosité considérable.

Évaluation de la qualité des anodes par la mesure de la résistivité électrique

La résistance d'une anode est considérée comme un paramètre clé pour l'opération d'électrolyse. Plusieurs paramètres, les matières premières, le processus de fabrication et les conditions de cuisson, ont une influence considérable sur la variation des propriétés d'une anode. Actuellement, la méthode la plus populaire pour la mesure de la résistivité électrique est basée sur des carottes échantillonnées à partir d'un nombre limité d'anodes, cela reste insuffisant pour donner une idée globale de la résistivité d'une anode.

Le premier système mis en place par Seger (1973) est basé sur la mesure de la différence de voltage entre les bouchons et la surface inférieure de l'anode, après avoir passé un courant électrique entre les mêmes endroits [100]. Il a développé l'équipement pour l'utilisation de multiples sondes pour détecter les fissures et les défauts dans les anodes en carbone en mesurant le changement de résistance. Les sondes sont placées sur la surface inférieure de l'anode et dans les bouchons. Le passage d'un courant électrique des bouchons à la surface inférieure et la chute de voltage entre les mêmes endroits sont mesurés; et cela a permis de calculer la résistance de l'anode. Il a indiqué que le système peut être automatisé pour contrôler la qualité des anodes cuites [101]. Une équipe de recherche de Rio Tinto Alcan a développé un équipement non-destructif semblable (voir la figure 2.15), et les résultats trouvés peuvent être utilisés pour déterminer la résistivité électrique des anodes cuites [102]. Plusieurs campagnes de mesures et de caractérisations des anodes ont été effectuées dans un certain nombre d'usines. Ils ont indiqué que, durant

ces mesures, l'appareil a été capable de détecter le problème de l'hétérogénéité de l'anode [103].



Figure 2.15 : Mesure de la résistance électrique d'une anode par l'équipement développé par Rio Tinto Alcan [102].

Dans le même contexte, une nouvelle étude a été réalisée par Kocaefe et al. [104, 105] dans le même domaine, elle consiste à développer une technique simple et non destructive pour but d'évaluer la qualité des anodes crues sur la ligne de production. Cela permet d'éviter de cuire des anodes crues avec défauts et réduire la consommation d'énergie et l'émission des gaz à effet de serre. La même technique peut être utilisée pour l'évaluation de la qualité des anodes cuites. Le principe est basé sur la mesure de la résistivité électrique à travers l'anode. Les résultats des travaux réalisés par cette technique montrent la possibilité de détecter les défauts des anodes en carbone, cela aidera en usine à améliorer le contrôle de qualité des anodes d'une part et réduire la consommation d'énergie dans l'électrolyse d'une autre part.

2.7.3 Effet de la qualité d'anode sur le fonctionnement de la cuve d'électrolyse

Le bon fonctionnement de la cellule d'électrolyse dépend fortement de la qualité d'anode. La présence des défauts (fissures) provoque des perturbations au niveau du courant dans l'électrolyse. Pendant cette étape, la consommation des anodes provoque le dégagement des gaz, cela provoque une couche de bulles qui diminue l'efficacité de la production d'aluminium. L'existence de rainures dans les anodes aide à diminuer ce problème dans la cuve d'électrolyse. L'application de rainures peut être réalisée pendant la formation du bloc d'anode (à l'état cru) ; à cette étape, l'anode se trouve à un état fragile, des fissures peuvent être créées au voisinage des rainures (voir la figure 2.16).



Figure 2.16 : Effet des rainures sur la fissuration des anodes. a) anode crue,
b) anode cuite [106].

Pendant le transport, les anodes (crues ou cuites) peuvent être cassées à cause de la manipulation, ce problème se localise surtout dans les zones proches des rainures (figure 2.16). Une autre possibilité est de machiner les rainures après la cuisson des anodes par l'utilisation d'une scie (un autre coût ajouté). De plus, l'opération génère des poussières

qui sont polluantes pour l'environnement, et leur récupération demande des heures de travail. Mais généralement, l'existence des rainures aide à améliorer l'évacuation des gaz, et par conséquent, la stabilité d'électrolyse [106]. Ces résultats ont été publiés par les travaux de Bearne et al. [107] pour l'effet des rainures sur la réduction de la surface des gaz qui couvrent l'anode pendant l'électrolyse. Ils ont montré que les rainures ont un effet direct sur la durée de vie des anodes et sur la stabilité du courant dans la cuve.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1 Introduction

La fissuration est considérée comme un phénomène physique et son existence dans les matériaux pose de sérieux problèmes. Le problème de la fissuration au niveau des anodes en carbone se trouve à différentes échelles (microscopique et macroscopique), et pour cette raison, il est indispensable d'utiliser différentes techniques capables de tirer des informations utiles pour l'évaluation de la qualité de ces anodes.

3.2 Caractérisation de la fissuration

Dans ce projet, plusieurs techniques ont été utilisées pour l'évaluation de la qualité des anodes. Certaines ont été employées pour regarder le problème à l'état structurel sur des petites surfaces (MEB, microscopie optique) et d'autres sont employées pour l'investigation de la fissuration dans des carottes ou sur des anodes au complet (ultra-son, tomographie rayon x). La densité apparente et la résistivité électrique ont été mesurées avec des méthodes standardisées pour le domaine du carbone. La mesure de la distribution de la résistivité électrique avant, pendant et après la cuisson a été réalisée par certaines méthodes qui ont été développées au laboratoire de l'UQAC.

3.2.1 Caractérisation par la détermination des propriétés physiques

La caractérisation de la fissuration dans les anodes denses peut être réalisée par la détermination de certaines propriétés physiques (résistivité électrique et la densité apparente). Les deux propriétés sont considérées parmi les plus importantes caractéristiques qui peuvent donner des informations sur la qualité des anodes.

Détermination de la densité apparente par ASTM D5502-00 (2005)

C'est un test standardisé qui permet de déterminer la densité apparente par des mesures physiques dans des échantillons cylindriques d'anodes et de cathodes en carbone utilisées dans l'industrie de l'aluminium [108].

1. Procédure de mesure:

- a) Peser l'échantillon avec une balance (0,01g).
- b) Mesurer toutes les dimensions de l'échantillon avec une précision de 0,001cm.
- c) Mesurer la longueur en 4 points avec 90° sur la périphérie de la face de l'extrémité circulaire, deux séries de mesures de diamètre, chacune comportant 4 mesures, une à chaque extrémité et l'autre au niveau des deux points intermédiaires le long de la ligne axiale. Chaque mesure doit être séparée par un angle de 90° de l'autre, ensuite déterminer la moyenne des quatre mesures de la longueur et la moyenne des huit mesures de diamètre (voir la figure 3.1).

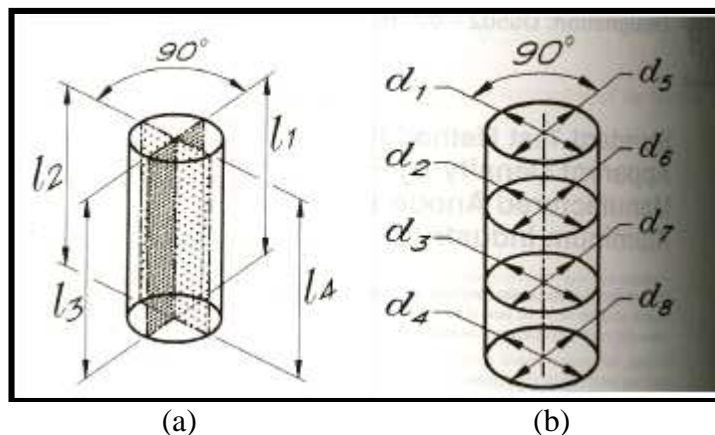



Figure 3.1 : Détermination (a) de la longueur moyenne et (b) du diamètre moyen de l'échantillon.

La détermination de la densité apparente est basée sur la mesure des dimensions et du poids des échantillons. Le rapport entre le poids et le volume de l'échantillon donne la densité apparente; elle est exprimée généralement en (g/cc). Les détails sont regroupés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Technique de mesure de la densité apparente.

Propriétés	Montages	Paramètres mesurés	Formules
Densité Apparente (g/cc)	 <p>Micromètre</p> <p>Balance</p>	<p>L : longueur (mm)</p> <p>d : diamètre (mm)</p> <p>m : masse (g)</p>	$D = \frac{m}{\left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot d^2 \cdot L}$ <p>(1)</p>

Détermination de la résistivité électrique par ASTM D6120-97 (2007)


Ce test permet de déterminer la résistance électrique d'un échantillon cylindrique des anodes et des cathodes. Cette méthode est applicable aussi pour déterminer la résistivité électrique pour les blocs préparés en laboratoires [109].

1. Procédure de mesure:

- a) L'échantillon préparé pour la détermination de la densité par la norme ASTM est utilisé pour cette mesure aussi.
- b) Mesure des paramètres électriques : l'échantillon cylindrique de longueur "l" et de diamètre "d" est inséré entre deux plaques planes en cuivre (par les deux côtés) fixées sur un dispositif dont l'une des extrémités est mobile. Nous nous assurons que les deux surfaces de l'échantillon soient complètement en contact avec les deux plaques en cuivre.

La résistivité électrique de toutes les carottes a été déterminée par l'utilisation d'un montage réalisé à l'UQAC et suit les exigences de la norme ASTM D6120-97. La méthodologie est basée sur le passage d'un courant électrique à travers la longueur d'échantillon, tout en mesurant la différence de voltage entre les deux extrémités, la résistivité électrique est évaluée par l'utilisation des paramètres mesurés (les détails se trouvent regroupés dans le tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Technique de mesure de la résistivité électrique.

Propriété	Montage	Paramètres mesurés	Formule
Résistivité électrique (R : $\mu\Omega m$)		L : longueur (mm) d : diamètre (mm) V : voltage (mV) I : Courant (A)	$R = \left(\frac{\pi}{4} \cdot \frac{d^2}{L} \right) \cdot \left(\frac{V}{I} \right)$ (2)

3.2.2 Caractérisation structurelle

3.2.2.1 Préparation des échantillons

Des échantillons de 35 mm x 25 mm ont été placés dans un moule en téflon, et ce dernier a été rempli d'époxy, que l'on a laissé reposer environ 30 min pour que l'ensemble prenne forme. Les surfaces des échantillons ont été polies en utilisant un appareil Struers Tegrapol-35.

3.2.2.2 Microscopie optique

Après le polissage, la microscopie optique de type Nikon Éclipse ME 600 est utilisée (figure 3.2). Le grandissement et le déplacement des échantillons ont été faits par un logiciel commercial de l'analyse d'image (Clemex Vision Professional Édition software). Des images ont été prises en utilisant une caméra de type Power HAD Sony (3 CCD). Cette technique est capable de donner des informations sur la structure, mais son application est limitée seulement pour des petites surfaces (quelques millimètre).



Figure 3.2 : Technique d'analyse par microscopie optique.

3.2.2.3 Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été employée pour l'investigation des fissures formées dans les échantillons d'anode en carbone. Cette technique est utile pour investiguer aussi bien la forme des fissures que leur mécanisme de propagation, en examinant le changement de structure des échantillons après la cuisson. Elle l'inconvénient de regarder juste une petite surface. L'appareil de type JEOL-JSM-6480LV qui est utilisé dans cette étude se trouve illustré à la figure 3.3.



Figure 3.3 : Appareil de microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de la fissuration dans des échantillons d'anodes cuites.

3.2.2.4 Analyse d'image

En se basant sur l'image traitée, il est facile de tirer des informations utiles pour la caractérisation des surfaces en général. Cette technique a été développée au sein de l'équipe de la Chaire de recherche sur le carbone à l'UQAC, sous forme d'un logiciel élaboré en langage MATLAB exécutable sur ordinateur. Le but est d'évaluer la structure des échantillons d'anode en carbone et d'étudier le problème de la fissuration.

3.2.3 Analyses non destructives

L'avantage de ce type d'analyse est qu'il est possible de conserver les échantillons à analyser pour d'autres tests. Ce genre de techniques permet de chercher des informations à l'intérieur des échantillons sans les endommager.

3.2.3.1 Tomographie rayon X

La tomographie rayon XCT (Computed Tomography) est une technique non destructive pour la visualisation complète des caractéristiques à l'intérieur des objets opaques solides et pour obtenir des informations numériques en 3-D (construit à partir des images en 2D). Cette technique nous fournit des informations sur la structure des anodes en carbone (porosité et fissures) sous forme d'image à haute résolution. Elle donne aussi la distribution de la densité dans l'échantillon pour déterminer l'hétérogénéité des matériaux à l'échelle microscopique. Dans ce projet, deux types d'appareils ont été utilisés pour caractériser les échantillons d'anode en carbone. La première technique favorise des échantillons de très faibles dimensions (moins de 20 mm x 20 mm x 20 mm), mais avec une haute résolution. La technique de tomographie utilisée est de type -1172 (figure 3.4-

(a)), et elle permet de générer des informations en 2-D pour chaque $26\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur de l'échantillon. Le deuxième appareil, de type Somatom Sensation 64 (figure 3.4-(b)), peut analyser plusieurs anodes du laboratoire en même temps avec un champ d'analyse qui peut aller jusqu'à environ 5 m de longueur, 0,50 m de largeur et 0,50 m de hauteur. L'appareil permet de générer des images en 2D tous les 0,6 mm avec une bonne résolution (2,381 pixels par mm).



Figure 3.4 : Appareils tomographiques utilisés : (a) analyse des petits échantillons, (b) analyse des anodes de laboratoire.

3.2.3.2 Caractérisation par l'ultrason

La méthode ultrasonique est une technique non destructive aussi. Elle a été employée pour localiser et identifier les fissures formées pendant la cuisson. Le principe de la technique consiste à injecter une série répétitive d'impulsions ultrasonores dans le matériau en utilisant un transducteur qui joue le rôle d'un émetteur-récepteur. Chaque impulsion produit des ondes de contrainte, qui sont similaires à l'émission acoustique

provoquée par la propagation des microfissures dans le matériau sous contrainte. Elle a l'avantage de fournir des informations sur l'emplacement, la taille et la distribution des fissures dans les échantillons analysés et par conséquent sur la qualité d'ensemble de l'échantillon d'anode. Mais son application reste limitée pour des petits échantillons. L'appareil utilisé est un modèle TEC SCAN, tel qu'illustré dans la figure 3.5.

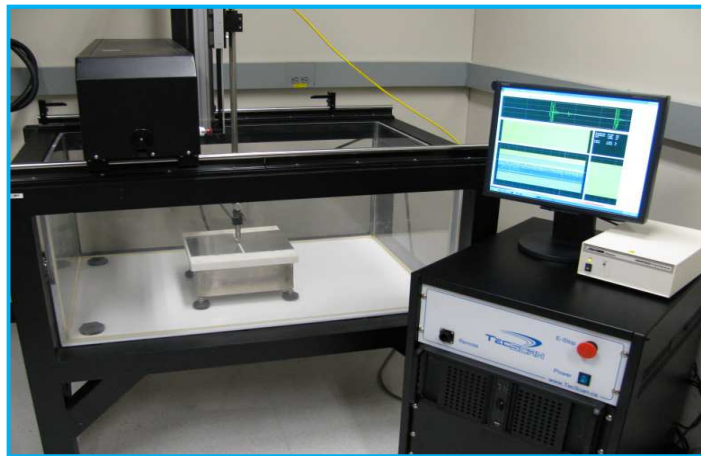


Figure 3.5 : Appareil à ultrason utilisé pour la caractérisation de la fissuration dans les échantillons d'anodes cuites.

3.2.3.3 Inspection visuelle

La technique est basée sur l'observation visuelle des échantillons d'anode crue en carbone avant de procéder à la cuisson. À la fin de la cuisson, les échantillons cuits sont à nouveau inspectés visuellement. Les résultats des deux états sont comparés pour qu'on puisse comparer et déterminer l'effet de la cuisson sur la qualité des anodes en général et sur la formation de fissures surfaciques en particulier. Les défauts (fissures) visualisés sont surfaciques pour les carottes, mais internes pour les anodes parce que les carottes ont été prélevées à différentes positions des anodes.

3.3 Fabrication des anodes au laboratoire

3.3.1 Matières premières

La fabrication des anodes à l'échelle pilote est basée sur l'utilisation des différents éléments constituant l'ensemble de l'anode, à savoir, le brai liquide et l'agréat sec, ces derniers contiennent : du coke frais, des mégots, des rejets (crus et cuits), des produits broyés et du poussier.

- 1) **Le coke frais** est la principale composante qui entre dans la fabrication des anodes. Il représente plus que la moitié de l'agréat sec et contient différentes fractions de particules (des particules fines récoltées dans le fond du tamiseur jusqu'aux grosses particules de plus de 12 mm).
- 2) **Les mégots** sont la partie de l'anode qui reste après sa consommation dans la cellule de l'électrolyse. Ils peuvent contenir des impuretés comme des traces de sodium et d'aluminium. Le pourcentage des mégots dans l'anode varie selon leur récupération et peut atteindre jusqu'à 30 % de la recette.
- 3) **Les rejets** sont de deux types :
 - a) Rejets crus : certaines anodes crues sont éliminées pour certaines raisons (au démarrage de production, les anodes cassées, etc.)
 - b) Rejets cuits : après la cuisson, les anodes passent par différentes techniques d'inspection. Au cours de cette opération, certaines anodes ne répondent pas aux normes de qualité et sont donc écartées.

Les deux types d'anode sont acheminés vers la tour à pâte pour les réutiliser après leurs concassages en différentes fractions. Le pourcentage des rejets dans l'anode ne dépasse généralement pas 5 %.

- 4) **Produits broyés (BMP – “ballmill product”)** : la taille des particules de BMP est fine, son utilisation en poids peut aller jusqu'à 25 %.
- 5) **Poussier (FD-“filter dust”)** : ces particules sont les plus fines parmi tous les constituants. Il entre avec un pourcentage très faible (moins de 3 %).
- 6) **Brai** : à la température normale, le brai se trouve à l'état solide. Mais son utilisation se fait à l'état liquide après son chauffage pour la préparation de la pâte d'anode. Généralement le pourcentage de brai ne dépasse pas 15 % du poids total de l'anode. Son utilisation a pour but de faire le lien entre les particules de l'agrégat sec.

3.3.2 Préparation de différentes fractions de coke (tamisage)

Le coke frais, les mégots et les rejets (cuits et crus) contiennent plusieurs particules de différentes tailles. L'opération de tamisage permet de séparer les différentes fractions (figure 3.6).



Figure 3.6 : Appareil Gilson Testing Screen, modèle TS-1 pour le tamisage de coke
(préparation des fractions).

Cette technique est constituée de plusieurs tamis (1 mm, 2 mm, 4 mm, 6,3 mm, 8 mm, 12,5 mm et 13,2 mm). Une durée d'environ 5 min est nécessaire pour séparer les fractions où celle récupérée au fond est le pan.

3.3.3 Préparation de la recette

La recette de l'agrégat est un mélange des différentes fractions de sorties de tamisage et provenant de différents éléments (coke frais, rejets et mégots). Le mélange de ces différentes fractions est réalisé selon des proportions bien déterminées. Leurs poids sont mesurés en utilisant des balances électroniques avec des précisions allant de 0,5 à 0,01 g. Chaque recette est placée dans un seau bien nettoyé et fermé pour éviter la contamination.

3.3.4 Préchauffage de la matière première

La recette préparée est mélangée dans le seau fermé. Ensuite, elle est préchauffée et transférée au mélangeur (figure 3.7).



Figure 3.7 : Mélangeur.

Parallèlement, le brai est préchauffé jusqu'à une température où il devient liquide. Il est agité périodiquement pour assurer l'homogénéité de la température. La surveillance de la température est assurée par un afficheur d'un thermocouple de type K (OMEGA). Il est important de vérifier que la température du brai ne baisse pas en dessous de son point d'écoulement (à l'état liquide), surtout dans les dernières minutes avant le mélange.

3.3.5 Préparation de la pâte

Après la période de préchauffage, le brai est ajouté à l'agrégat sec dans la cuve du mélangeur, et l'ensemble est mélangé pendant quelques minutes. Vers la fin de cette étape, l'agitateur et les murs de la cuve sont nettoyés. L'ensemble de la pâte est transféré au moule du vibro-compacteur (figure 3.8).



Figure 3.8 : Compaction de la pâte, vibro-compacteur.

Le transfert de la pâte dans le moule qui est préchauffé auparavant est fait rapidement. La pâte reste isolée en utilisant une plaque pour couvrir le moule.

3.3.6 Compaction de la pâte

À l'aide d'un vibro-compacteur, la pâte est compactée sous une charge prédéterminée, à une vitesse modérée et avec une amplitude bien fixée. L'opération de compactage peut se dérouler aussi sous vide (vacuum). L'anode fabriquée a un poids d'environ 10 kg. Plusieurs anodes ont été fabriquées sous différentes conditions et avec diverses matières premières. L'objectif est de connaître leurs effets sur la formation des fissures.

3.3.7 Refroidissement des anodes

Vers la fin de la vibration, une durée de quelques minutes avant de sortir l'anode du moule est nécessaire, cela pour éviter d'endommager l'anode qui se trouve dans un état

fragile. À ce stade, l'anode atteint une température dépendant des conditions de fabrication et des paramètres utilisés. Dans cette partie, la température de la surface supérieure de l'anode est mesurée expérimentalement en utilisant un thermocouple de type K en fonction du temps durant le refroidissement. Aussi, un modèle mathématique a été développé pour ce refroidissement de l'anode. Un des objectifs est de valider les calculs issus du modèle par les résultats expérimentaux.

3.3.7.1 Évaluation de la température de refroidissement par la technique expérimentale

Un procédé de refroidissement est indispensable avant de commencer la manipulation de l'anode, cette opération peut être effectuée par trois techniques.

Refroidissement par l'air

C'est une technique naturelle où l'anode cède la chaleur à l'air ambiant, tout en assurant que toutes les faces de l'anode sont en contact avec l'air. La température ambiante est celle du laboratoire (entre 21 et 23 °C).

Refroidissement dans un bain d'eau

L'anode est suspendue en position stationnaire dans un bain rempli d'eau à une température constante (l'eau du bain est continuellement changée par un écoulement d'eau à travers le bassin) et homogène pendant toute l'opération de refroidissement.

Refroidissement par l'air forcé

Dans cette technique, l'envoi de l'air se fait par l'utilisation d'un ventilateur orienté vers l'anode. La vitesse de l'écoulement de l'air est déterminée en utilisant un anémomètre

à fil chaud de type TSI-8330-M-GB. Cette vitesse a été évaluée par plusieurs prises de mesure, et une valeur moyenne a été considérée.

Équipements de mesure

Dans le procédé de refroidissement, certains équipements sont requis pour réaliser la mesure de l'évolution de la température de refroidissement. Un thermocouple de type K (OMEGA) est utilisé pour mesurer la température et enregistrer les données sur un micro-ordinateur.

3.3.7.2 Évaluation de la température de refroidissement par un modèle mathématique

La modélisation mathématique est une technique basée sur la résolution des équations qui décrivent les phénomènes importants (le transfert thermique par conduction dans l'anode qui est refroidie par la convection naturelle ou forcée). Dans le procédé de refroidissement des anodes crues en carbone, l'évolution de la température est estimée par l'élaboration d'un modèle. La résolution de l'équation de la conduction thermique avec des conditions aux limites convectives aide à estimer rapidement le profil de refroidissement. Le modèle est discuté dans le chapitre 5.

3.4 Techniques développées au laboratoire

Le test de mesure de la résistivité électrique d'une carotte d'anode reste insuffisant pour donner une information complète sur l'état d'une anode. Pour résoudre ce problème, un appareil a été fabriqué au laboratoire à partir du design conçu par la Chaire, qui permet de déterminer la distribution de la résistivité électrique sur l'ensemble de l'anode. Aussi,

sachant que des fissures se forment pendant la cuisson par le dégagement des composés volatils, une méthode a été développée pendant cette étude pour connaître à quelle plage de température se forment ces fissures. Cette méthode est basée sur la mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson.

3.4.1 Technique de mesure de la distribution de la résistivité électrique d'une anode au laboratoire

La distribution de la résistivité électrique d'une anode a été effectuée à l'aide d'un équipement développé au laboratoire dans le but spécifique de mesurer cette propriété. La figure 3.9 représente schématiquement cet appareil de mesure.

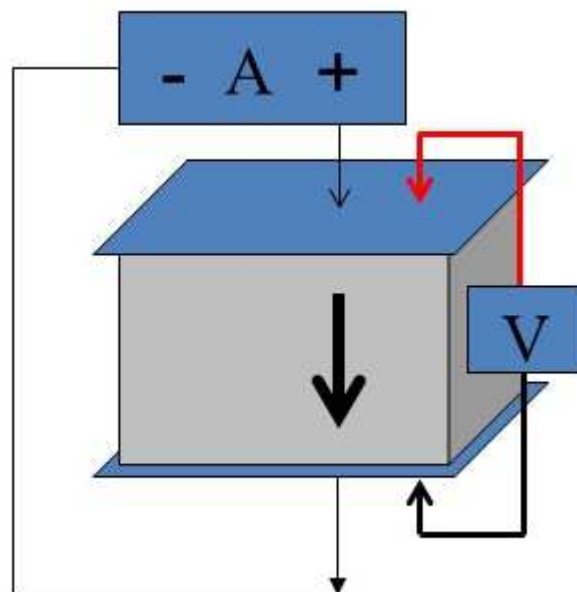


Figure 3.9 : Appareil de mesure de la résistivité électrique pour une anode en carbone.

La détermination de la résistivité électrique est basée sur le passage d'un courant électrique à travers la longueur de l'anode (elle peut être utilisée aussi pour mesurer la même propriété à travers la largeur), tout en mesurant la différence de voltage entre les

deux extrémités de l'anode. L'appareil comporte plusieurs points de passage du courant, répartis sur un certain nombre de lignes de mesure, et le même nombre pour mesurer la différence de voltage. Un faible courant est généré par un générateur et la différence de voltage est captée par un voltmètre. L'utilisation de ces deux paramètres permet de calculer la résistivité électrique. Cette méthode de caractérisation est utilisée pour l'évaluation de la qualité des anodes crues ou cuites.

3.4.2 Mesure de la résistivité électrique d'une anode pendant la cuisson à différent taux de chauffage

L'injection d'un courant modéré à travers le bloc d'anode est assurée par des plaques métalliques des deux côtés de l'anode. La mesure de différence de voltage est réalisée par l'insertion de 10 sondes sur chaque côté de l'anode. L'anode et le dispositif de mesure du voltage sont placés dans le four entouré de coke de garnissage (figure 3.10).

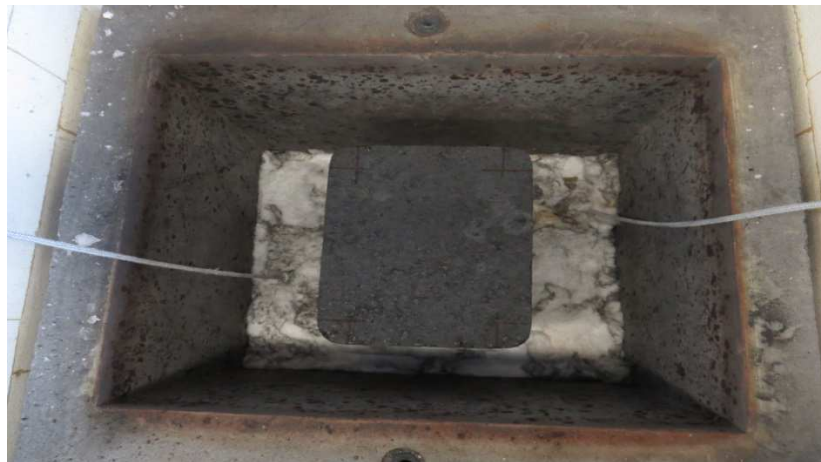


Figure 3.10 : Mesure de la résistivité pendant la cuisson, positionnement de l'anode dans la boîte réfractaire de four.

Toutes les connexions des fils (courant ou voltage) sont isolées par une gaine protectrice. Après le bon positionnement de l'anode dans le four avec le dispositif de mesure de la résistivité électrique, la boîte en matériau réfractaire est fermée avec un couvercle à travers lequel passent les sondes de voltages et les thermocouples (voir figure 3.11). Les données sont acquises par un système d'acquisition, puis enregistrées sur ordinateur.



Figure 3.11 : Montage complet pour la mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson des anodes.

3.5 Four de cuisson

La chaire du carbone dispose d'un four (figure 3.12) pour la cuisson des pièces d'anode avec une température finale pouvant atteindre 1200 °C. La première étape de cette étude consiste en la mise en marche du four par des essais préliminaires sans échantillons dans le but de trouver les conditions de fonctionnement optimales. Dans la seconde étape, plusieurs anodes de laboratoire sont préparées avec différentes matières premières et sous diverses conditions. L'anode est placée dans le four avec des thermocouples de type K-

OMEGA positionnés sur la surface et dans le coke de garnissage. L'évolution de la température de l'anode a été mesurée par l'utilisation du thermocouple placé sur la surface de l'anode, tandis que la température de cuisson a été contrôlée par celui qui se trouve dans le coke de garnissage. Les thermocouples sont raccordés avec un système d'acquisition et les données sont enregistrées par ordinateur.



Figure 3.12 : Four de cuisson de type PYRADIA avec emplacement des thermocouples.

3.6 Évaluation du problème de fissuration des anodes industrielles

3.6.1 Évaluation qualitative et quantitative de la fissuration par l'analyse d'image

Les différentes formes de fissures observées dans les anodes industrielles peuvent être regroupées en plusieurs catégories, tel que cité dans la littérature par les différents chercheurs [6, 16, 17] (horizontales, verticales et des coins). La caractérisation du problème de fissuration peut être réalisée en utilisant différentes techniques d'investigation aux échelles microscopique et macroscopique. L'objectif des travaux de cette partie est d'évaluer qualitativement et quantitativement deux types de fissures (horizontales et

verticales) souvent décelées dans les anodes industrielles. La distribution de la largeur de la fissure sur sa longueur est déterminée pour ces deux types de fissures. La caractérisation a été faite aussi par la détermination de l'aire fissurée.

3.6.2 Campagne d'évaluation de la qualité des anodes industrielles

Les étudiants de la chaire du carbone et le personnel de l'usine d'anode ont travaillé ensemble pour réaliser une campagne de mesures et de tests sur la qualité des anodes. Cette campagne de mesures consistait à sélectionner 32 anodes fabriquées par différents vibro-compacteurs (A, B, C, D) avec un nombre égal de 8 anodes pour chacun. La moitié est vibrée à T_v s et l'autre moitié à T_v+7 s. Les 24 anodes destinées à la caractérisation après la cuisson sont enfournées dans deux alvéoles. La figure 3.13 représente une alvéole.



Figure 3.13 : Alvéole où les anodes de T_v s ont été enfournées.

3.6.2.1 Préparation des paquets d'anodes pour la cuisson

Les anodes de test sont regroupées en 6 paquets (3 pour celles qui sont vibrées à T_v s et les 3 autres pour T_v+7 s). Chaque paquet contient 6 anodes, ordonnées

alternativement, qui représentent 6 positions dans l'alvéole. Les paquets sont empilés sur trois rangées. La figure 3.14 représente un paquet d'anodes.



Figure 3.14 : Paquet de 6 anodes prêtes pour l'enfournement.

Remarque : Dans les chapitres qui restent, les résultats seront présentés sous forme de valeurs relatives calculées par rapport à leur valeur moyenne. Cela pour respecter l'aspect confidentiel du projet.

3.7 Conclusions

La caractérisation des anodes (des échantillons industriels ou bien des anodes fabriquées au laboratoire) a été faite en utilisant plusieurs techniques. Au niveau du laboratoire, la caractérisation peut se faire à l'échelle microscopique pour connaître les mécanismes de formation et de développement des fissures dans des échantillons de petite surface. Dans cette partie, la microscopie optique, microscopie électronique à balayage et l'analyse d'image sont employées pour regarder la structure et la morphologie de la fissuration. Cette approche peut être quantitative par la détermination de la surface et la largeur de la fissuration ou bien qualitative par la détermination de sa forme et de son

orientation. Le problème de la fissuration peut être évalué en utilisant des techniques qui sont capables d'aller chercher des informations à l'échelle réelle, comme l'ultrason et la tomographie à rayon X (non destructives). Le suivi de qualité des anodes fabriquées au laboratoire a également été fait par des techniques développées au laboratoire. Ces techniques sont basées sur la mesure de la résistivité électrique en faisant passer un courant électrique à travers l'anode.

Au niveau industriel, l'investigation de la fissuration a été réalisée en utilisant l'inspection visuelle des anodes suivie par la caractérisation de carottes. Des propriétés physiques ont été déterminées par le biais de mesures standardisées (résistivité électrique et densité apparente).

Chapitre 4

Caractérisation de la fissuration des échantillons des anodes industrielles au laboratoire

4.1 Introduction

Plusieurs tests ont été réalisés dans cette partie. Il s'agit de la caractérisation des échantillons (carotte, morceau d'anode) des anodes industrielles en carbone. Le travail consiste en l'investigation de la fissuration développée dans ces échantillons par l'utilisation de différentes techniques d'évaluation de la qualité des anodes citées dans le chapitre 3. Chaque test a été réalisé en utilisant la technique adéquate pour atteindre les objectifs visés. Les différentes études de ce chapitre sont effectuées sur des échantillons crus ou cuits (le tableau 4.1 donne les détails de chaque échantillon). Cette partie est divisée en quatre (4) sections :

Analyse d'une anode crue (section 4.2)

Dans la première section, plusieurs carottes d'une anode crue ont été analysées par la mesure de la densité apparente et de la résistivité électrique. Deux échantillons (la plus résistive et la moins résistive) ont été sélectionnés pour l'investigation des défauts en utilisant la microscopie optique et l'analyse d'image.

Analyse tomographique (section 4.3)

Dans la deuxième section, l'analyse tomographique a été employée pour l'investigation des défauts dans deux échantillons (une cylindrique qui vient d'une anode crue industrielle et l'autre parallélépipède prélevé d'une carotte qui vient d'une anode cuite industrielle).

Étude des mécanismes de fissuration (section 4.4)

Cette section est destinée à l'étude du problème de la fissuration dans trois échantillons cuits d'un morceau d'anode provenant de l'électrolyse. Le premier échantillon sert à l'étude de la fissuration surfacique, le deuxième pour comprendre les mécanismes de la fissuration internes et le dernier échantillon pour évaluer qualitativement la largeur de la fissuration.

Caractérisation des échantillons en carbone cuit à différent taux de chauffage (section 4.5)

La dernière section est consacrée à l'investigation de la fissuration dans trois carottes cuites au laboratoire à différents taux de chauffage (moyen, élevé et très élevé). Les carottes crues originales viennent d'une anode industrielle crue. La microscopie électronique à balayage et l'ultrason ont été utilisés pour achever cette section.

Tableau 4.1 : Caractéristiques de différents échantillons utilisés.

Étude	Objectif du test	Échantillons/type	Origine de l'échantillon
Caractérisation d'une anode crue (section 4.2)	Distribution de la résistivité électrique	50 mm × 50 mm Cru/cylindrique	Une anode crue industrielle reçu en 2011
		50 mm × 130 mm Cru/cylindrique	
Analyse tomographique (section 4.3)	Mécanisme de fissuration	50 mm × 12,66 mm Cru/cylindrique	Des carottes reçues de l'industrie (venant des anodes industrielles) pour calibrer l'équipement de résistivité électrique au lab.
		12,5 mm × 15,8 mm × 20 mm Cuit/parallélépipède	
Caractérisation des échantillons d'anode provenant de l'électrolyse (section 4.4)	Mécanisme de fissuration/ Étude qualitative et quantitative	42 mm × 120 mm Cuit/parallélépipèdes (étude surfacique)	Morceau d'anode provenant de l'électrolyse
		42 mm × 34 mm Cuit/parallélépipède (étude en profondeur)	
		20 mm × 20 mm Cuit/parallélépipède (étude quantitative)	
Caractérisation des échantillons en carbone cuits à différent taux de chauffage (section 4.5)	Localisation et identification des défauts	130 mm × 50 mm Cuit/cylindrique (taux de chauffage standard, analysé par MEB)	Échantillons cuits au lab. de l'UQAC; l'origine est une anode crue industrielle reçu en 2011
		130 mm × 50 mm Cuit/cylindrique (taux de chauffage élevé, analysé par ultrason)	
		50 mm × 130 mm Cuit/cylindrique (taux de chauffage très élevé analysé par ultrason)	

4.2 Caractérisation d'une anode crue

4.2.1 Travail expérimental

Un plan d'échantillonnage comporte quarante-huit carottes divisées en deux types (50 mm en diamètre × 50 mm en longueur et 50 mm en diamètre × 130 mm en longueur) a

été préparé. Ces carottes ont été prélevées sur plusieurs blocs (de 1 jusqu'à 6) et à différents niveaux (bas, milieu et haut) de l'anode. La figure 4.1 représente le plan d'échantillonnage adopté.

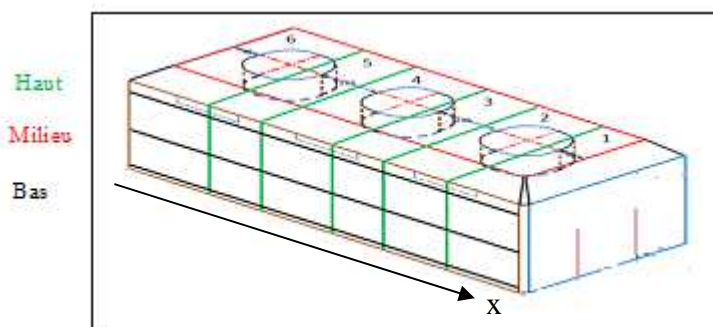


Figure 4.1 : Division de l'anode en blocs.

La caractérisation de cette anode a été faite par la détermination des propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique). Ensuite, deux carottes, l'une (50 mm × 50 mm) représente la plus grande valeur de résistivité électrique et l'autre (50 mm × 130 mm) qui a la résistivité électrique la plus faible, ont été sélectionnées. La figure 4.2 représente un schéma explicatif sur les différentes études réalisées avec ces deux carottes.

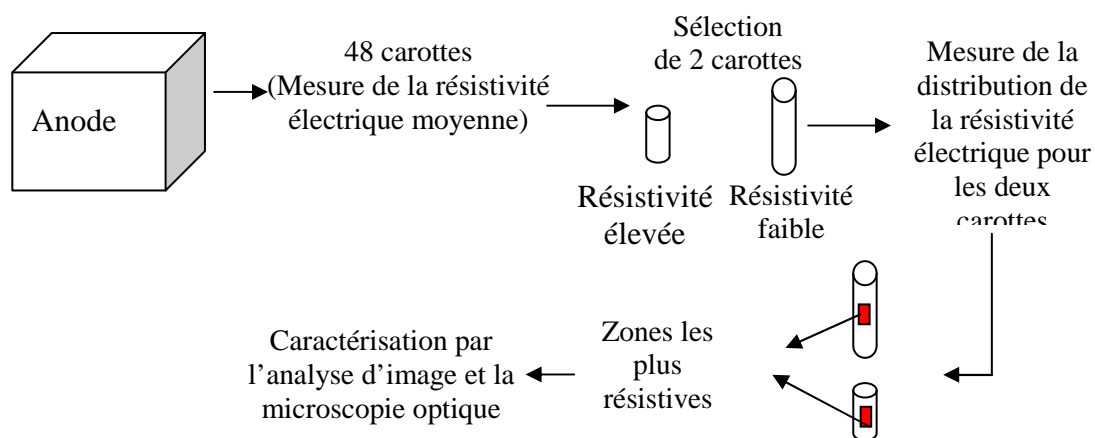


Figure 4.2 : Schéma explicatif de différents tests réalisés sur l'anode crue industrielle.

Le tableau 4.2 représente les caractéristiques (densité apparente et la résistivité électrique) des deux carottes sélectionnées.

Tableau 4.2 : Caractéristiques des carottes sélectionnées.

Caractéristiques	Carottes	
	Carotte 1	Carotte 2
Type de carotte	50 mm × 50 mm	50 mm × 130 mm
Résistivité électrique relative	1,696	0,588
Densité apparente relative	0,937	1,008

4.2.1.1 Localisation de la fissuration par la distribution de la résistivité électrique sur une carotte

La méthode basée sur la distribution de la résistivité électrique sur la totalité de la carotte est la technique utilisée pour cette étude afin de localiser la fissuration et les micros-fissures dans l'échantillon à analyser. L'image dans la figure 4.3 indique la technique utilisée pour mesurer la variation de la résistivité électrique axiale de deux carottes cylindriques.

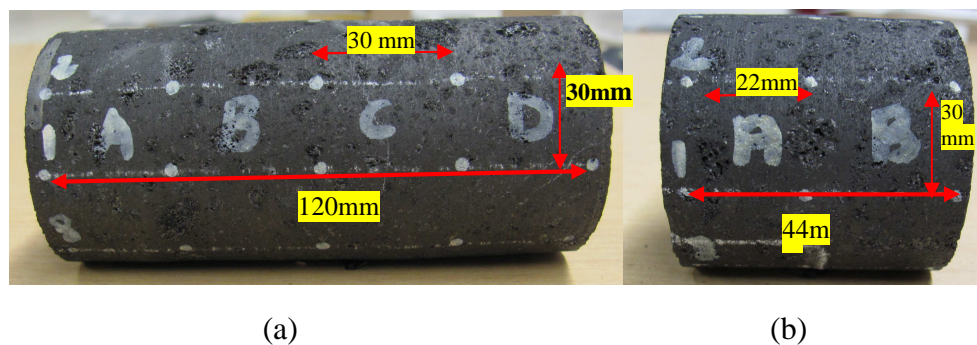


Figure 4.3 : Division de la carotte selon les lignes et les périmètres pour la mesure de la résistivité électrique : (a) échantillon de 50 mm × 130 mm, (b) échantillon de 50 mm × 50 mm.

L'objectif de cette étude est de localiser avec précision la zone qui représente la plus grande valeur de résistivité pour les deux carottes. Pour cela, les mesures ont été effectuées le long des carottes sur huit lignes parallèles séparées par une distance de ($\pi D/8$). Pour chaque ligne de mesure, quatre mesures (indiquées par des lettres A, B, C, D) ont été effectuées pour la carotte de 50 mm \times 130 mm (figure 4.3-(a)) et deux mesures pour la carotte de 50 mm \times 50 mm (figure 4.3-(b)). Le travail consiste à déterminer les profils de résistivité électrique le long de ces lignes.

4.2.1.2 Caractérisation des échantillons crus par la microscopie optique et

l'analyse d'image

Les résultats de distribution de la résistivité électrique a permis de localiser et sélectionner la zone la plus résistive pour les deux carottes. Ces deux zones récupérées ont des dimensions de 35 mm x 25 mm. Les deux échantillons ont été caractérisés par la microscopie optique et le traitement d'image. Ces deux méthodes d'analyse cherchent des informations au niveau structurel. En première étape, des photos des zones sélectionnées ont été prises par une caméra ordinaire, suivie par un traitement d'image. Dans la seconde étape, les échantillons sont préparés (voir la technique dans la section 3.2.2.1) pour prendre des images par la microscopie optique.

4.2.2 Résultats et discussion

4.2.2.1 Mesures des propriétés physiques d'une anode crue

Résistivité électrique

La figure 4.4 représente la distribution de la résistivité électrique répartie selon l'axe X pour les trois niveaux de l'anode (haut, milieu et bas; voir la figure 4.1). Les plus grandes valeurs ont été repérées au bloc 5 pour le haut et milieu de l'anode et au bloc 4 pour le bas de l'anode. Cette région (entre 4 et 5) est caractérisée par une résistivité élevée. Il faut noter aussi que le bas de l'anode a plus de variation de résistivité électrique que les autres niveaux (milieux et haut). Cela montre un exemple d'une anode non homogène. Ce type de non-homogénéité peut être provoqué par les différents procédés de préparation de l'anode crue.

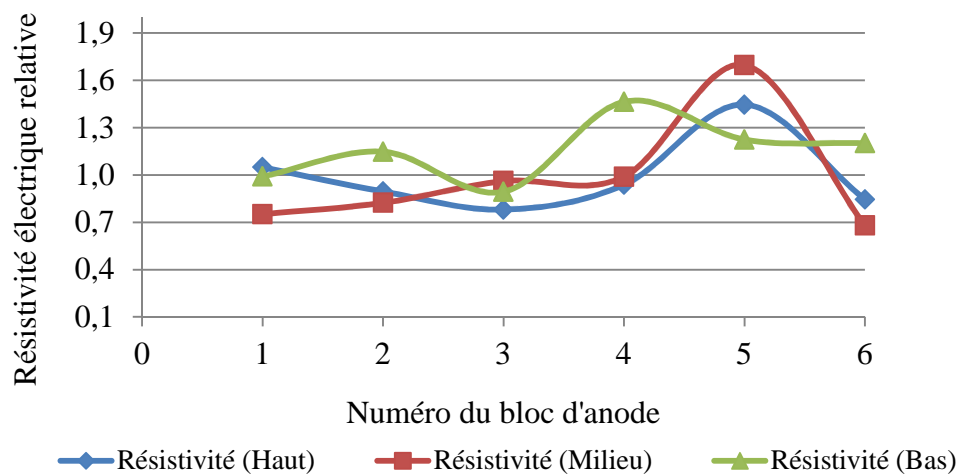


Figure 4.4 : Variation de la résistivité électrique relative d'une anode crue selon l'axe X.

Densité apparente

La variation de la densité apparente relative selon l'axe X (sur six blocs) et pour les différents niveaux est présentée dans la figure 4.5.

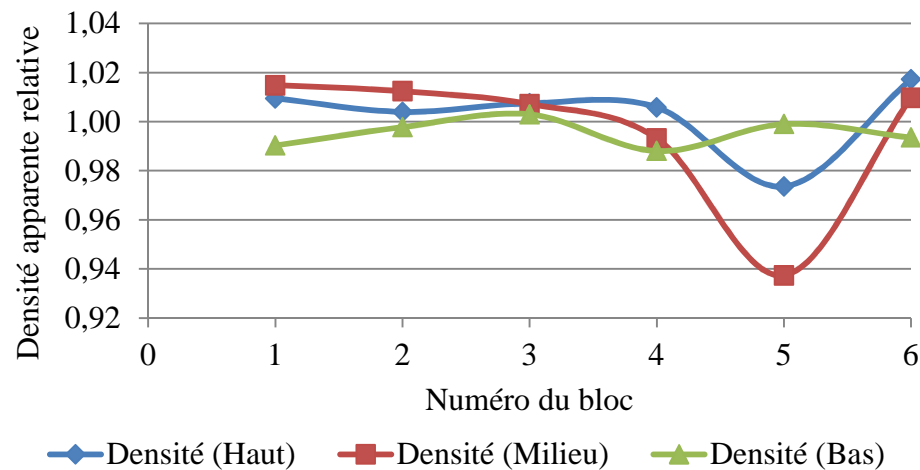


Figure 4.5 : Variation de la densité apparente relative d'une anode crue selon l'axe X.

Selon cette figure, le bloc 5 a de faibles densités pour le haut et milieu de l'anode; par contre, le bas de l'anode a une densité plus ou moins homogène (avec un minimum au bloc 4). Cela signifie que, dans cette région de l'anode, il y a une grande porosité ou fissure qui peut être due à la mauvaise méthode de remplissage du moule ou la manière de compacter l'anode. Cette situation peut être provoquée par la matière première aussi. Comparativement avec la distribution de la résistivité électrique, la densité du bloc 5 pour le haut et le milieu de l'anode sont directement reliées. Tandis que, dans le bas de l'anode en blocs 4 et 5, les propriétés ne sont pas reliées.

4.2.2.2 Localisation des zones les plus résistives

La représentation graphique des résultats obtenus par la mesure de la résistivité axiale dans les deux échantillons (figure 4.3) permet de localiser l'endroit le plus résistif.

Échantillon le plus résistif (50 mm × 50 mm)

La figure 4.6 exprime la distribution de la résistivité électrique relative, axiale (8 points de mesures) et radiale (sur deux périmètres), dans l'échantillon (figure 4.3-(b)).

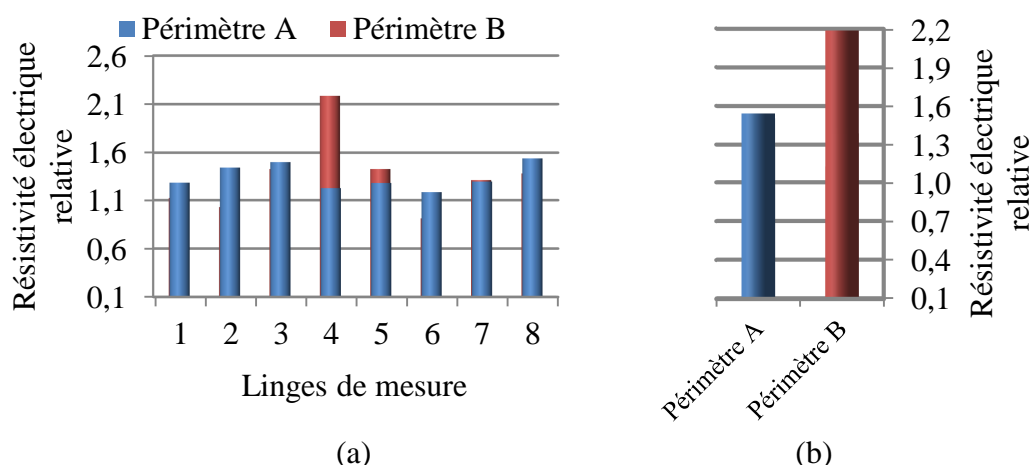


Figure 4.6 : Variation de la résistivité électrique de l'échantillon avec la résistance la plus élevée (a) sur plusieurs lignes de mesures et (b) selon les deux périmètres.

La figure 4.6 regroupe la distribution de la résistivité électrique axiale sur les lignes de mesure (1 à 8) et sur les deux périmètres (A, B).

Selon la figure 4.6-(a), il y a une distribution de ce paramètre au fur et à mesure qu'on passe de la première extrémité vers l'autre de l'échantillon, avec des grandes valeurs qui sont localisées dans le périmètre B (figure 4.6-(b)). Cependant, si on regarde la variation sur les lignes de mesures, la valeur la plus élevée se trouve sur la ligne 4. Donc, la distribution de la résistivité électrique n'est pas uniforme, et on peut localiser la position

des défauts avec cette technique. Cette variation est provoquée par la présence de grands pores ou de fissures dans la région où la résistivité est la plus élevée. L'intersection des deux informations (périmètre B et ligne 4) donne la zone la plus résistive dans cet échantillon. La figure 4.7 illustre la localisation de cet endroit recherché.

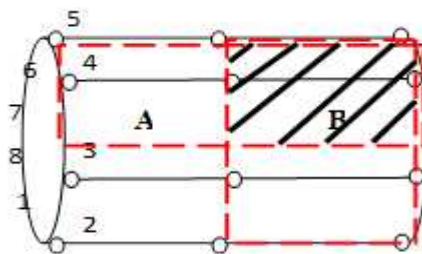


Figure 4.7 : Localisation de la zone la plus résistive d'un échantillon.

Échantillon le moins résistif (50 mm × 130 mm)

La distribution de la résistivité axiale dans l'échantillon (figure 4.3-(a)) le moins résistif est illustrée par la figure 4.8.

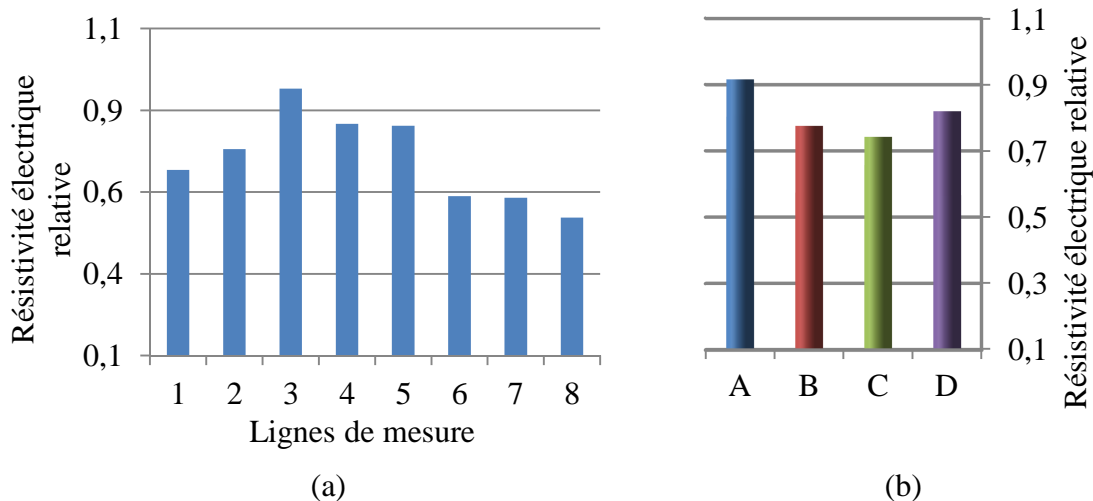


Figure 4.8 : Variation de la résistivité électrique de l'échantillon avec la résistance la moins élevée (a) sur plusieurs lignes de mesures et (b) selon les quatre périmètres.

La caractérisation de l'échantillon le moins résistif, par la mesure de la résistivité électrique sur les lignes et les périmètres, permet de donner la distribution de ce paramètre. La valeur la plus élevée de ces mesures a été constatée sur la ligne 3 (figure 4.8-(a)) et le périmètre A (figure 4.8-(b)) ; l'intersection du périmètre A et de la zone autour de la ligne 3 est la localisation de la zone la plus résistive dans l'échantillon.

4.2.2.3 Caractérisation de la fissuration par microscopie optique et analyse d'image

Après avoir déterminé les zones les plus résistives pour les deux échantillons par l'utilisation de la technique de distribution de la résistivité électrique, les zones en questions ont été récupérées pour la caractérisation de la fissuration ou des pores par l'analyse d'image. La figure 4.9 indique des images présentant les deux zones.

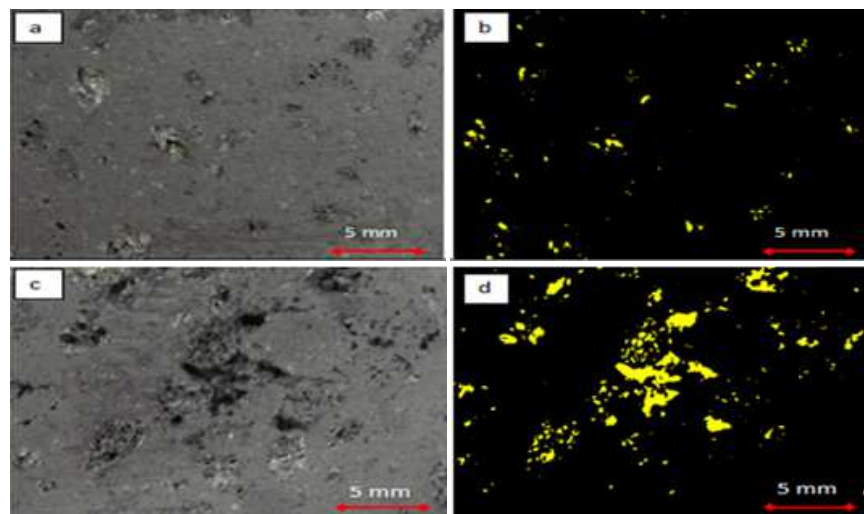


Figure 4.9 : Les images (a) et (c) ont été prises par une caméra, elles représentent les zones résistives pour les échantillons 50 mm × 130 mm (moins résistif) et 50 mm × 50 mm (plus résistif) respectivement. Les images (b) et (d) représentent les mêmes zones après traitement par l'analyse d'image; la couleur jaune représente les pores ou les fissures.

Les deux échantillons récupérés ont des dimensions de 35 mm x 25 mm, l'image de la figure 4.9-(a) indique la zone qui présente la valeur la plus élevée de la résistivité électrique (dans l'échantillon qui a une résistivité la plus faible : 50 mm x 130 mm). L'image de la figure 4.9-(b), après traitement par l'analyse d'image, exprime la distribution de la porosité et les fissures. Par contre, la zone la plus résistive de l'échantillon, qui présente la résistivité la plus élevée, est donnée par l'image de la figure 4.9-(c), cette dernière a été traitée par l'analyse d'image et elle se trouve illustrée par l'image de la figure 4.9-(d).

Selon la figure 4.9, l'échantillon qui a la résistivité la plus élevée est caractérisé par une grande surface de fissures ou de pores (indiquée par la couleur jaune sur la figure 4.9-(d) par rapport à l'échantillon qui a la résistivité la plus faible (figure 4.9-(b)). Par conséquent, la présence de discontinuités de la matière par la présence des défauts (pores ouverts ou fissures) dans les anodes provoque une augmentation de la résistivité électrique.

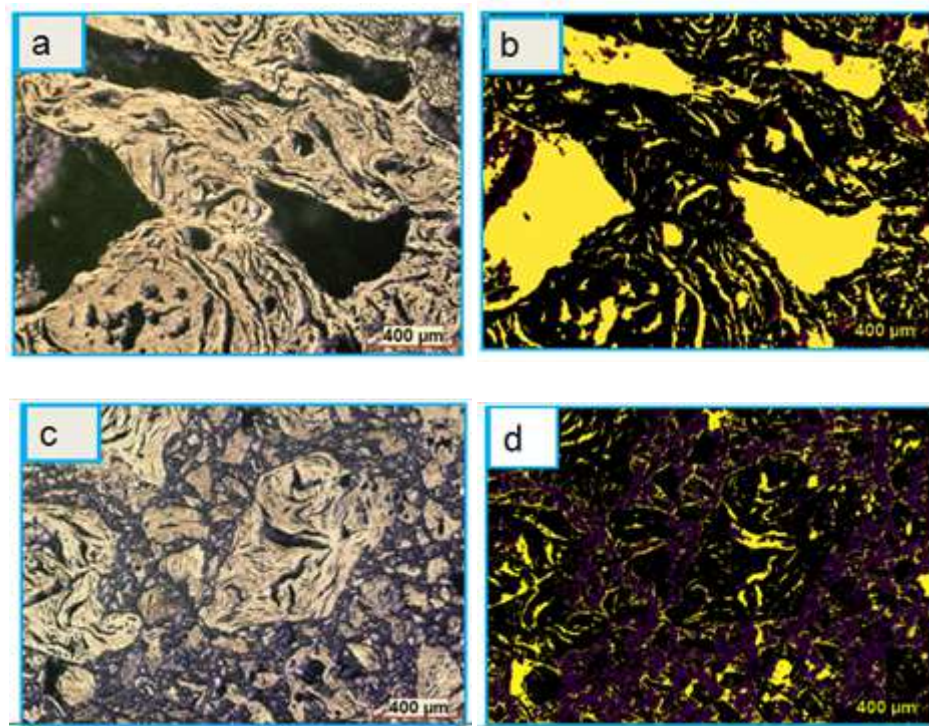


Figure 4.10 : Résultats de l'analyse des images $1,9 \text{ mm} \times 1,45 \text{ mm}$, (a) et (c) obtenues par la microscopie optique et (b) et (d) traitées par l'analyse d'image (la couleur jaune représente les pores ou les fissures, violette le brai et le coke est donné par la couleur noire).

La figure 4.10-(a) représente une surface de $1,9 \text{ mm} \times 1,45 \text{ mm}$ de l'échantillon qui a la résistivité électrique la plus élevée. Après le traitement de cette image, on obtient celle indiquée par la figure 4.10-(b), la couleur jaune représente la majorité de la surface et indique possiblement les pores d'une particule ou les fissures développées. Par contre, la couleur violette, qui indique la quantité du brai, reste très faible dans cette région ; cela explique clairement à l'échelle structurale que la présence des discontinuités dans le solide provoque l'augmentation de la résistivité étant donné que le brai ne peut combler les

porosités. La zone présentée par l'image de la figure 4.10-(c) montre une surface de $1,9 \text{ mm} \times 1,45 \text{ mm}$ de l'échantillon dont la résistivité est la plus faible dans l'anode crue. Après le traitement de l'image de la figure 4.10-(c), on obtient celle de la figure 4.10-(d) qui montre une distribution du brai et du coke homogène; cet état conduit à une résistivité plus faible.

4.3 Analyse tomographique

4.3.1 Travail expérimental

La technique tomographique de type-1172 (détails dans la section 3.2.3.1) a été employée pour réaliser une étude de caractérisation de la fissuration sur deux échantillons, l'un cru et l'autre cuit, provenant des anodes industrielles (de 2011). L'objectif de cette étude est de trouver les mécanismes de formation de fissures dans ces échantillons. Les différentes caractéristiques dimensionnelles de ces deux échantillons se trouvent dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Caractéristiques dimensionnelles des deux échantillons.

	Échantillon 1 Cru	Échantillon 2 Cuit
Forme	Cylindrique	Parallélépipède
Dimensions	Diamètre : 50 mm Hauteur : 12,66 mm	Largeur : 12,5 mm, Hauteur = 15,8 mm, Longueur : 20 mm

4.3.2 Résultats et discussion

Cette étude a pour but de connaître le mécanisme de formation de la fissuration dans deux échantillons différents, l'un issu d'une anode crue et l'autre d'une anode cuite.

4.3.2.1 Analyse d'un échantillon d'une anode crue

L'analyse d'un échantillon cylindrique de 50 mm de diamètre et de 12,66 mm de hauteur d'une anode crue par tomographie, à trois niveaux de hauteur, se trouve illustrée par la figure 4.11.

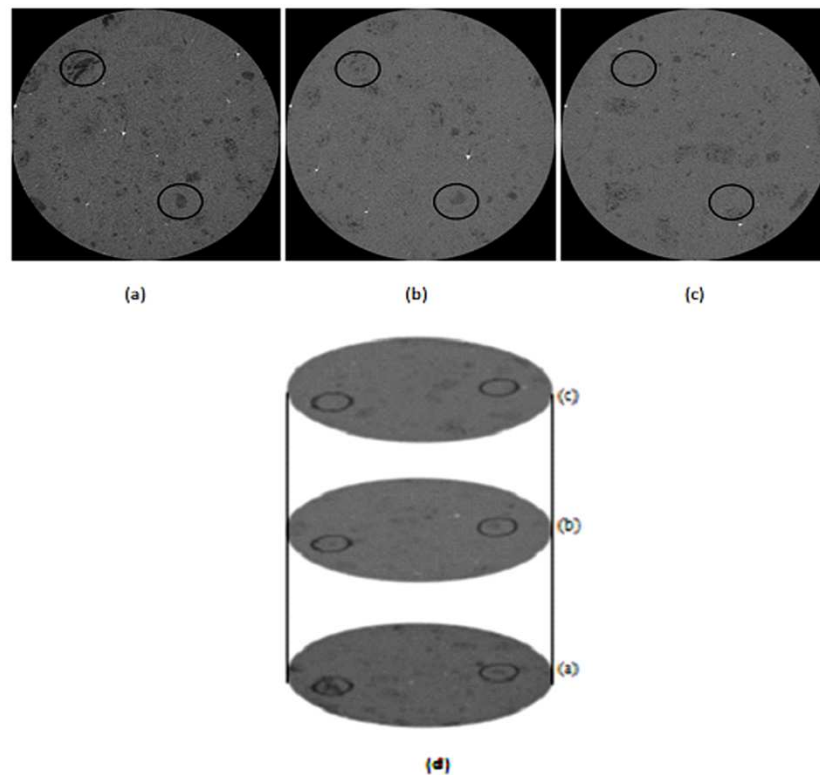


Figure 4.11 : Analyse d'un échantillon (diamètre : 50 mm, hauteur : 12,66 mm) d'une anode crue par tomographie pour plusieurs niveaux de hauteur : (a) bas, (b) milieu, (c) haut et (d) positions des sections transversales montrées dans les images de (a) à (c).

Les taches noires encadrées par des cercles sur la figure 4.11-(a) indiquent des pores. Ces taches vont disparaître au fur à mesure qu'on passe du bas de l'échantillon (image a), au milieu (image b) et vers le haut (image c). Cela signifie que le développement des pores se fait localement. Par conséquent, leur formation peut être causée par les conditions de malaxage de la matière première utilisée (température et vitesse de mixage). Il faut souligner qu'on observe dans une anode crue, en général, très peu de fissures comparativement à une anode cuite. Les fissures dans les anodes crues sont difficiles à identifier (à cause de leur taille très fins) comparativement à celles dans les anodes cuites où les fissures sont claires.

L'avantage de l'utilisation de cette technique de caractérisation est d'obtenir des informations sur la structure en 2D. Pendant la préparation de la pâte d'anode dans le malaxeur, si l'énergie utilisée est grande, il est possible d'engendrer la formation de pores ou de petites fissures dans les particules de coke. Les pores peuvent exister dans les particules de coke avant le mixage [110]. La formation de la fissuration dépend aussi de la technologie du malaxeur. Un mauvais malaxage (pâte non homogène) peut provoquer des fissures à l'état cru). La fissuration peut aussi être formée pendant la fabrication de l'anode en raison de la non-homogénéité lors du remplissage du moule par la pâte.

4.3.2.2 Analyse d'un échantillon d'une anode cuite

L'analyse des fissures d'un échantillon parallélépipède (taille 20 mm x 12,5 mm x 15,8 mm) en 2D par la tomographie permet d'obtenir des informations pour chaque segment de 26 μm de hauteur (figure 4.12).

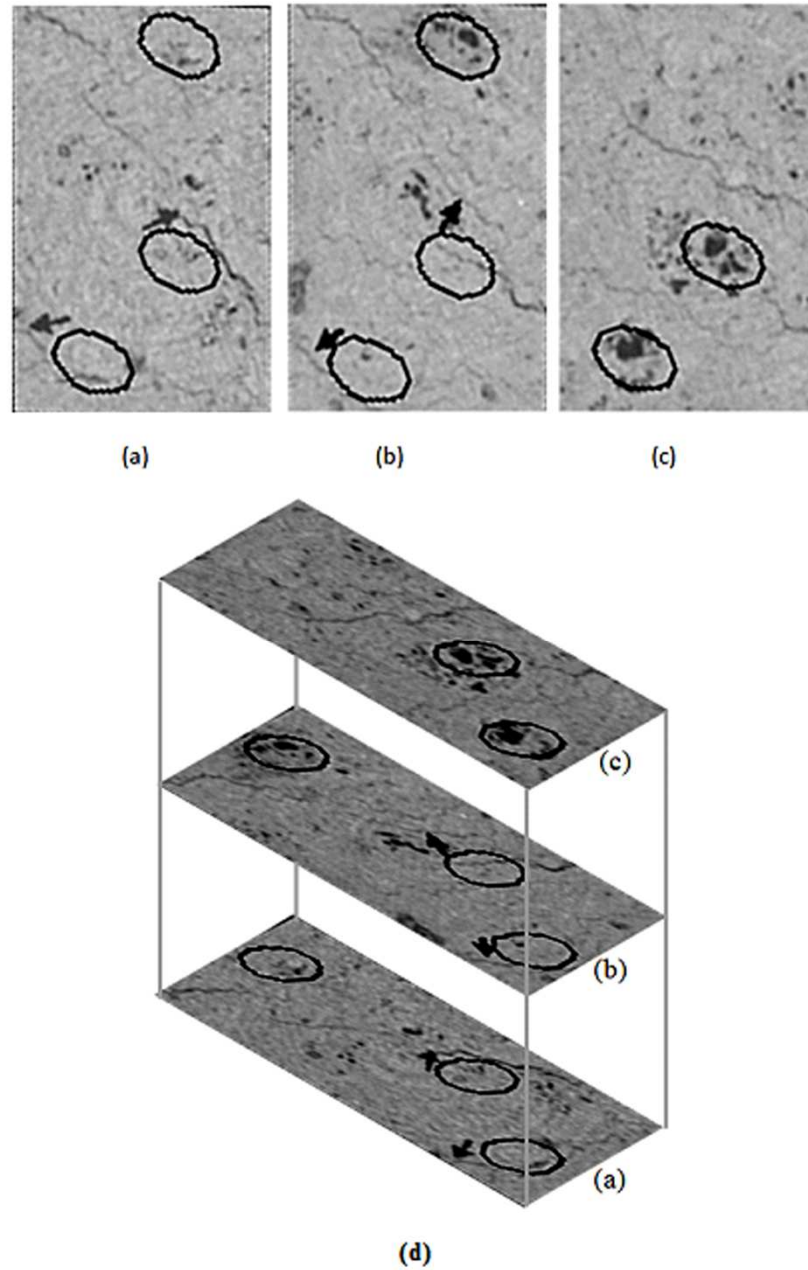


Figure 4.12 : Distribution de la fissuration d'un échantillon parallélépipède (taille 20 mm x 12,5 mm x 15,8 mm) d'une anode cuite en 2D par la tomographie : (a) bas de l'échantillon, (b) milieu, (c) niveau supérieur de l'échantillon et (d) positions des sections transversales montrées dans les images de (a) à (c).

La figure 4.12-(c) indique l'état de l'échantillon du niveau supérieur. Les zones poreuses sont encadrées par des cercles. Probablement ces endroits ont été occupés par le brai avant la cuisson et la dévolatilisation provoque la formation de fissures juste dans les couches adjacentes (la figure 4.12-(a) et la figure 4.12-(b)). Les fissures formées sont indiquées par les flèches. La formation de ce type de fissures dans les anodes denses est généralement provoquée par l'accumulation de pression dans le bloc d'anode. La dévolatilisation du brai augmente la pression dans l'anode pendant la cuisson dans l'intervalle de température de 200 °C à 600 °C, c'est-à-dire pendant que les volatiles sont en état gazeux [6].

4.4 Caractérisation des échantillons d'anode provenant de l'électrolyse

Lors de la transformation de l'alumine en aluminium, des pièces d'anode peuvent tomber dans la cuve d'électrolyse. Trois échantillons sont à la base d'une étude de caractérisation d'un morceau d'anode récupéré de l'électrolyse : deux échantillons pour la caractérisation qualitative (fissuration surfacique et en profondeur) tandis que le troisième pour une étude quantitative. La microscopie optique comme outil permet de capter des images pour l'utilisation dans l'analyse d'image.

4.4.1 Travail expérimental

4.4.1.1 Étude de la fissuration surfacique

Comme on peut le voir sur la figure 4.13, pour l'analyse de la fissuration surfacique, trois régions ont été envisagées: (a) l'extrémité gauche de la fissure (Extrémité 1), (b et c)

le milieu de la fissure et (d) l'extrémité droite de la fissure (Extrémité 2). L'échantillon a les dimensions suivantes : 42 mm \times 120 mm. Après le polissage, les échantillons ont été analysés par la microscopie optique (modèle Clemex). Les images ont été prises avec un grossissement de 50X.

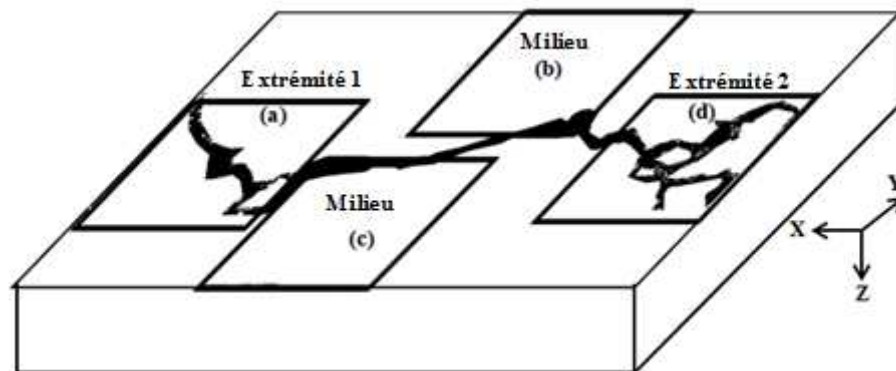


Figure 4.13: Plan d'échantillonnage, cas fissuration surfacique.

4.4.1.2 Étude de la fissuration avec une profondeur

Afin d'étudier la profondeur de la fissure qu'on voit sur la surface XY (figure 4.14), la pièce (parallélépipède) a été divisée selon X en 6 sections, chacune a une dimension de 42 mm x 34 mm (en Y x Z). Ensuite, le mécanisme de formation de la fissure a été étudié sur la face YZ de la pièce (figure 4.14). Par la suite, les échantillons '1' à '6' ont été coupés, puis préparés par polissage et analysés par le biais de la microscopie optique (modèle Clemex) avec un grossissement de 50X pour visualiser la surface de chaque échantillon.

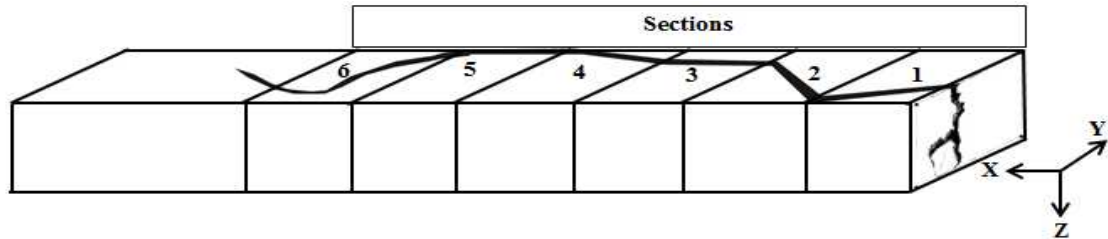


Figure 4.14 : Plan d'échantillonnage, cas fissuration en profondeur.

4.4.2 Résultats et discussion

À partir des images obtenues par microscopie optique, les fissures de surface et de profondeur ont été clairement visualisées. En analysant les images, il est possible de déterminer le mécanisme de formation des fissures, qui est expliqué dans les sections suivantes.

4.4.2.1 Fissure surfacique

La figure 4.15 montre les images, prises par la microscopie optique, de différentes régions de la fissuration surfacique (voir la figure 4.13). Comme il est montré sur la figure 4.15-(a), le côté droit de la fissure (extrémité 1) est étroit, ce qui représente la fin de la fissure. Dans cette section les facteurs propices à la fissuration ne sont pas réunis et donc la fissuration s'arrête. De même, la figure 4.15-(d) représente l'autre extrémité de la fissure (extrémité 2). On voit clairement que la fin de la fissure est divisée en plusieurs chemins. La figure 4.15-(e) indique les différentes positions des fissures surfaciques (de (a) à (d)) sur la surface de l'échantillon étudié.

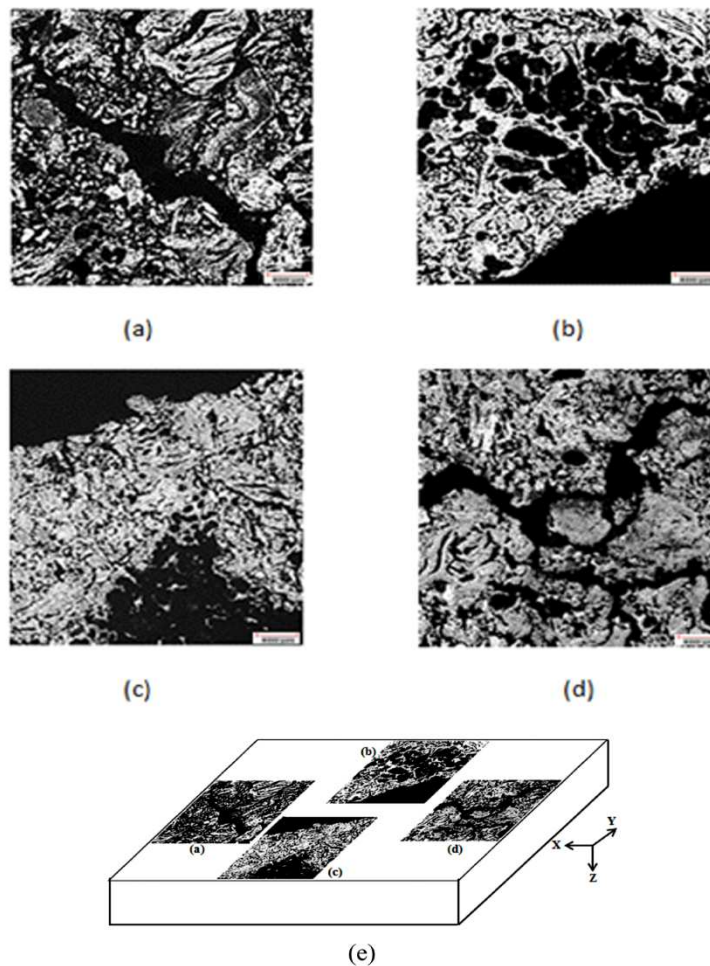


Figure 4.15 : Images qui représentent les différentes zones des fissures surfaciques :

(a) fissure de l'extrémité 1, (b) et (c) fissures à la frontière de milieu, (d) fissures de l'extrémité 2. (e) positions des fissures de (a) à (d) sur la surface de l'échantillon.

Une technique de l'analyse d'image a été utilisée pour visualiser les particules de coke et la fissuration présentes dans les images de la figure 4.15 dans les deux extrémités de la fissuration. Les images (a) et (b) de la figure 4.16 montrent les particules de coke et la

fissuration de l'extrémité 1 respectivement. Tandis que celles (c) et (d) de la figure 4.16 montrent les particules de coke et la fissuration de l'extrémité 2 respectivement.

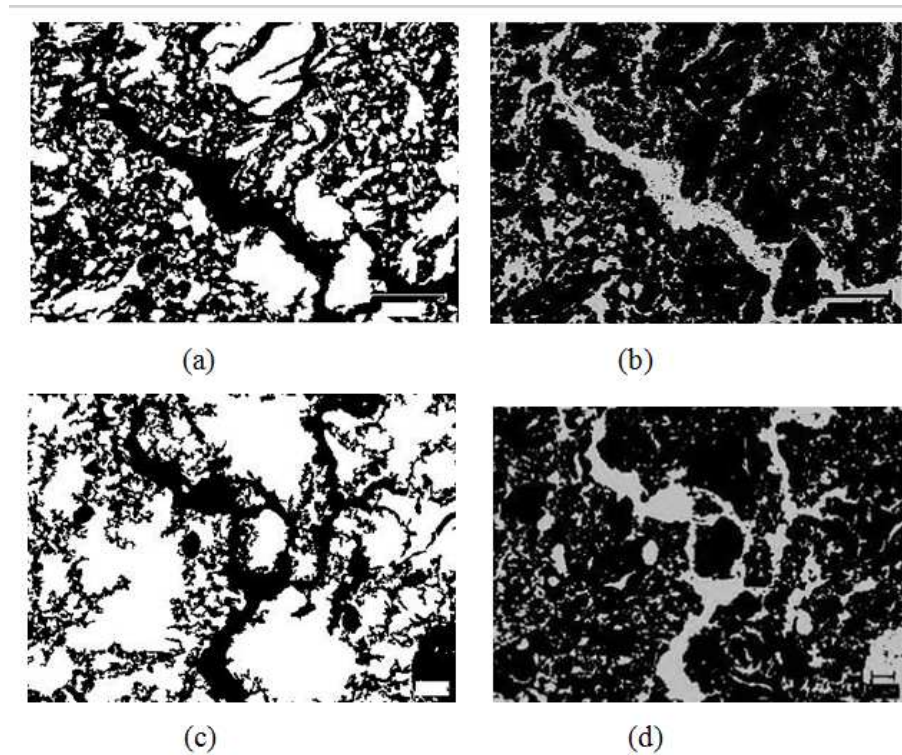


Figure 4.16 : Distribution du coke et de la fissuration dans les deux extrémités: (a) particules de coke (blanc) en extrémité 1, (b) fissure (gris) en extrémité 1, (c) particules de coke (blanc) en extrémité 2, (d) fissure (gris) en extrémité 2.

Les deux extrémités montrent que, quand une particule de coke est présente dans la voie de la fissure, la fissure se divise en plusieurs chemins. Cela dépend de la taille et de la position de la particule ainsi que de la distribution des particules de coke voisines. La taille des chemins formés dépend de la résistance fournie par les particules dans la voie de la fissuration. La densité d'empaillement des particules de coke mélangées avec le brai, qui est en fonction de la granulométrie ainsi que des conditions de mixage et de formage de

l'anode, a un effet considérable sur la propagation de la fissure. Ambenne [61] indique que les conditions de malaxage et de formage sont capables de contrôler la génération de fissures. Ces observations réalisées à l'échelle microscopique dans cette étude sont confortées par les conclusions d'Ambenne [61].

La zone de milieu de la fissure contient plusieurs pores comme indiqué par la figure 4.15-(b) et (c) (la fissure est indiquée en bas droite de la figure 4.15-(b) et en haut gauche de la figure 4.15-(c)). Il est possible que ces zones aient été remplies avec une grande quantité de brai, à cause de l'inefficacité de mixage, et que cela soit le résultat de la distribution non-uniforme de brai dans la matrice de l'anode. La fissuration est probablement formée pendant la cuisson en raison de la grande quantité de composés volatils libérés à partir de ces zones contenant une grande quantité de brai. Xie et al. [36] ont remarqué que la présence d'une couche épaisse de brai autour des particules cause la fissuration pendant la cuisson. Il est connu que la dévolatilisation de brai provoque un stress dans l'anode pendant la cuisson et forme des fissures. La même situation a été observée dans la région du milieu. Aucune région avec de grandes quantités de brai n'a été observée vers les extrémités de la fissuration. Par conséquent, le mécanisme suivant peut être proposé : la formation de la fissure commence probablement dans la zone du milieu en raison de la dévolatilisation de brai pendant la cuisson de l'anode et après, la fissure se propage à travers les deux extrémités. La fissure peut devenir très étroite et peut en fin s'arrêter ou se diviser en chemins plus étroits; cela dépend de la distribution et de la granulométrie des particules de coke.

4.4.2.2 Fissure avec une profondeur

La figure 4.17 représente les différents défauts observés sur la surface YZ, de sections étudiées dans la figure 4.14, dans cette figure les régions noires représentent des pores ou des fissures. Dans l'image (e), le cercle en rouge indique des fissures dans la particule de coke, tandis que celui en jaune pour une fissure entre les particules.

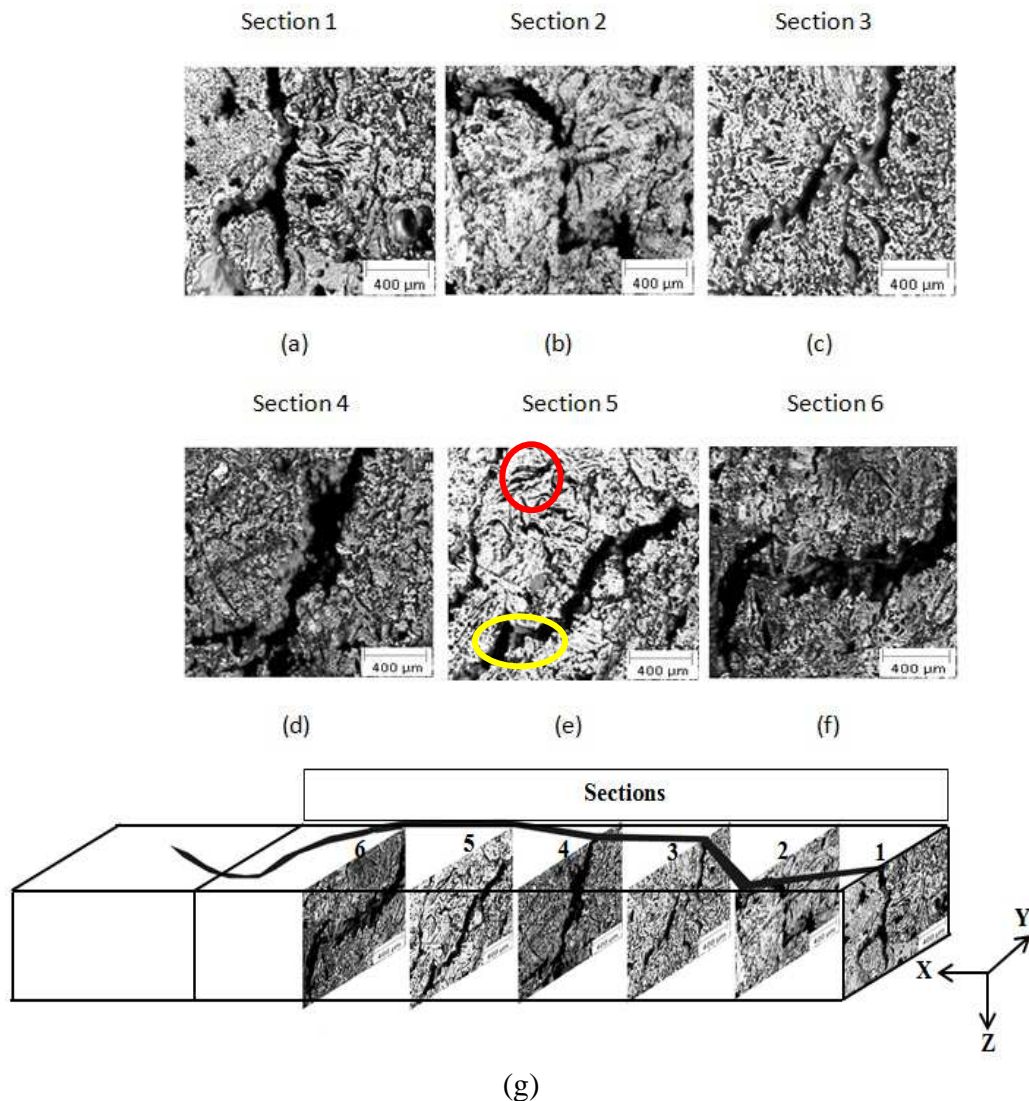


Figure 4.17 : (a-f) Images de la microscopie optique représentant la fissuration dans les différentes sections (de 1 à 6); (g) : leurs positions dans l'échantillon

Les images de la figure 4.17 montrent la profondeur des fissures dans les six sections verticales (faces YZ) indiquées dans la figure 4.14. On peut voir qu'une fissure peut conserver l'orientation dans la direction de l'axe Z, mais elle peut changer de forme. La figure 4.17-(a) affiche une fissure en forme de Y inversé en raison d'une grande particule présente sur le trajet de la fissure. La particule de coke est plus dure et plus dense que le brai carbonisé; cela crée plus de résistance à la propagation de fissure. La figure 4.17-(b) présente une fissure en forme de zigzag avec 1 cm de profondeur. Dans cette figure, deux grosses particules sont clairement visibles et la fissuration se propage à travers la zone qui se trouve entre ces deux particules. La figure 4.17-(c) présente une fissure qui est divisée en multiples petites voies d'un seul côté (droite); cela peut être expliqué aussi par la distribution des particules de coke. Dans le côté gauche de l'image, il y a une grosse particule tandis que dans le côté à droite il y a plusieurs petites particules. Généralement, les petites particules donnent une faible résistance à la propagation des fissures. La fissure peut se propager à travers le côté droit en raison de la présence d'une faiblesse de la matrice. Dans les autres images (figure 4.17-(d), (e) et (f)), la forme de la fissure reste presque la même, cela peut être dû à la granulométrie et à la distribution des particules de coke qui sont capables de contrôler la forme et la propagation de la fissuration. Xie et al. [36] ont observé que la distribution des particules de coke a une influence significative pour la formation des fissures. Les fissures peuvent se former entre le coke et le brai carbonisé (figure 4.17-(d)) ou à l'intérieur de la particule de coke (figure 4.17-(e)). Certaines fissures sont fermées sans aucun lien avec les autres fissures (figure 4.17-(e)). Ces types de fissures peuvent être causés par de nombreux facteurs tels que la taille des

particules de coke et l'effet de sa calcination, la quantité de brai, le mélange de la pâte et les conditions de cuisson [111]. L'image (g) de la figure 4.17 représente les positions de différentes images dans l'échantillon de test.

4.4.2.3 Étude quantitative

La caractérisation quantitative de la fissuration d'un échantillon (d'origine de bloc tombé dans le bain de l'électrolyse avec des dimensions : 20 mm × 20 mm) d'anode est basée sur l'interprétation d'une image prise par microscopie optique avec un grossissement de 50X. Les images sont traitées par un logiciel élaboré pour cette étude.

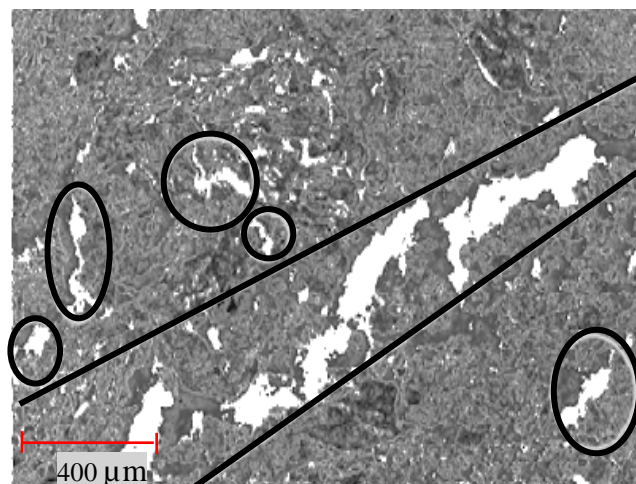


Figure 4.18 : Fissures dans l'échantillon d'anode étudié.

La figure 4.18 montre une image dans laquelle la couleur blanche indique des fissures. Les régions avec la couleur blanche entre deux lignes indiquent de longues fissures, et celles entourées par des cercles sont des fissures plus courtes (fissures locales).

Détermination du pourcentage de la fissuration sur une surface donnée de l'échantillon

La quantification (aire) des fissures est réalisée en utilisant un logiciel d'analyse d'images développé à l'UQAC. Avec ce logiciel, il est possible de séparer les différentes composantes (coke, brai, pores, longues fissures, fissures courtes discontinues, etc.) présentes dans l'anode et de quantifier chacun comme un pourcentage de la surface. Les pourcentages de fissuration trouvés dans cet échantillon sont présentés dans la figure 4.19.

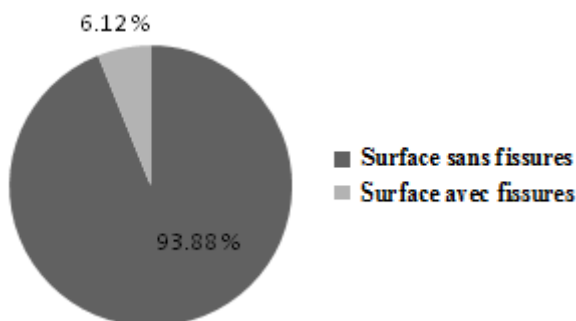


Figure 4.19 : Pourcentage de la fissuration dans l'échantillon d'anode étudié.

Il est possible de voir que le pourcentage de la surface fissurée est inférieur à 6,12 % par rapport au pourcentage de la surface sans fissure (93,88 %). La fissuration peut être provoquée par plusieurs facteurs à différentes étapes de la production d'anode.

Détermination de la distribution de la largeur des fissures

La figure 4.20 représente la technique qui a été utilisée pour déterminer la largeur des fissures dans l'échantillon d'anode analysé.

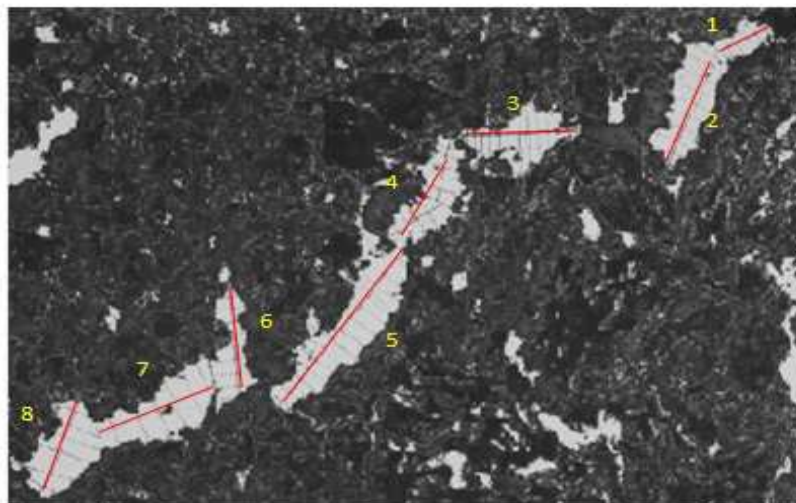


Figure 4.20 : Détermination de la largeur de la fissuration de l'échantillon d'anode analysé.

Cette technique consiste à tracer des lignes dans la direction de la fissure, puis des segments perpendiculaires à ces lignes. Ceci permet la détermination de la largeur des fissures sur chaque segment. Afin de mieux visualiser la variation de la largeur des fissures le long de sa longueur, la largeur des fissures est tracée par rapport à la longueur de la fissure. La figure 4.21.

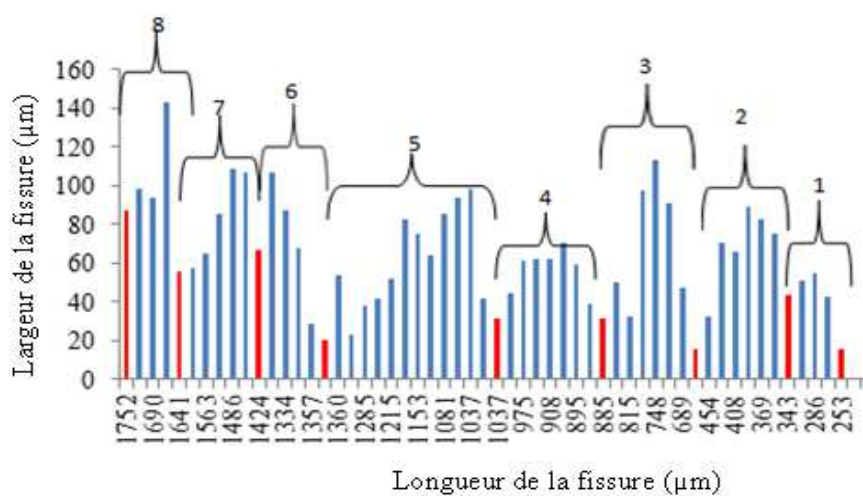


Figure 4.21 : Distribution de la largeur d'une fissure le long de sa longueur.

Selon les résultats obtenus, la largeur de la fissure varie entre 15 et 143 μm , pour l'échantillon de l'anode étudié, mais cette valeur dépend également des conditions lors des différentes étapes de fabrication de l'anode. La distribution de la largeur de la fissure sur toute sa longueur peut donner une idée générale sur le mécanisme d'orientation de la fissure, comme dans la figure 4.20 lorsque la largeur est réduite le sens de la fissure a changé. La visualisation de segment numéro 3 montre clairement cette observation.

4.5 Caractérisation des échantillons en carbone cuit à différent taux de chauffage

4.5.1 Travail expérimental

La qualité finale de l'anode dépend de la performance de l'opération de cuisson. Le contrôle du processus de cuisson reste indispensable pour diminuer le coût de l'opération d'un côté et minimiser la formation des fissures d'un autre côté. La cuisson des anodes est réalisée dans des fours caractérisés par plusieurs paramètres où la température des anodes peut atteindre environ 1100 °C (voir la section 3.5 du chapitre 3). Dans le laboratoire, la cuisson et le refroidissement des anodes peuvent durer environ 7 jours.

Des échantillons cylindriques de 50 mm de diamètre et 130 mm de longueur ont été cuits dans un four à UQAC. La cuisson est réalisée à différents taux de chauffage dans le but de voir l'influence de ce paramètre sur la formation de la fissuration dans ces carottes provenant d'une même anode industrielle. Le tableau 4.4 résume les expériences réalisées.

Tableau 4.4 : Étapes de cuisson à différents taux de chauffages.

		Taux de cuisson		
		Standard	Élevé	Très élevé
Temps expérimental relatif	Cuisson	2,18	1,22	0,51
	Maintien	0,18	0,20	0,19
	Total	2,37	1,42	0,70
Temps programmé relatif	Cuisson	2,14	1,18	0,40
	Maintien	0,27	0,27	0,27
	Total	2,41	1,44	0,67

Une caractérisation de la morphologie et de la structure des échantillons a été réalisée par l'application des différentes techniques d'investigation (microscopie électronique à balayage et ultra-son).

4.5.2 Résultats et discussion

Trois expériences ont été réalisées dans un four de cuisson de type PYRADIA. Les profils de la température de cuisson pour les différents taux de chauffage sont présentés dans la figure 4.22.

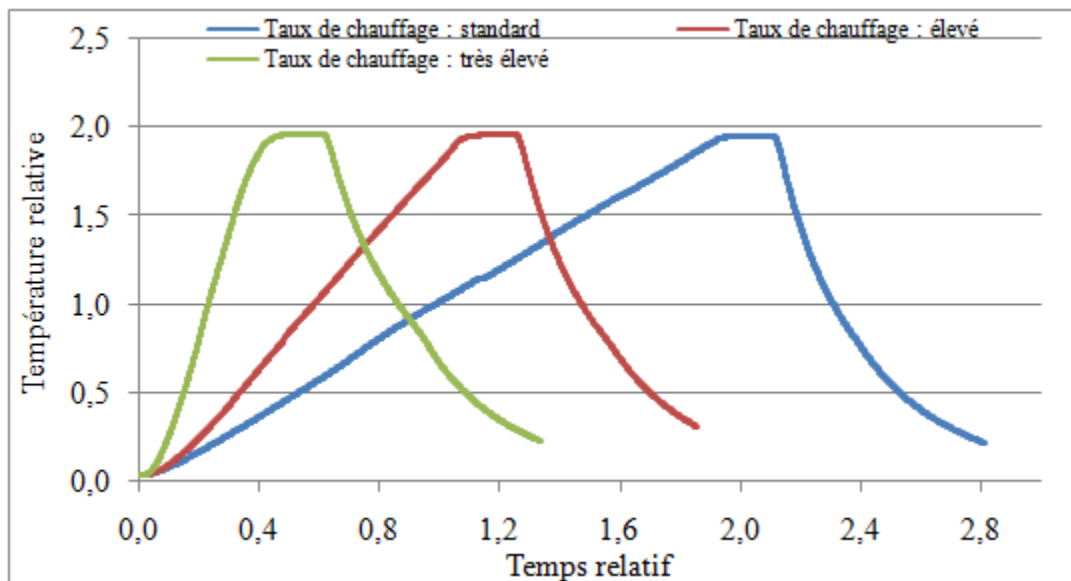


Figure 4.22 : Évolution de la température de cuisson à différents taux de chauffage.

Cette présentation montre clairement la différence de temps de fonctionnement entre les trois cas utilisés. Pour un taux de chauffage très élevé, le temps de fonctionnement n'est pas long, mais on risque de provoquer la formation de la fissuration par le dégagement violent de volatils. Inversement, la cuisson avec un taux de chauffage standard demande un temps de fonctionnement plus grand avec un risque moindre.

La caractérisation à l'échelle microscopique de l'échantillon cuit à un taux de chauffage standard a été faite par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de technique ultra-son.

4.5.2.1 Identification du mécanisme de fissuration par le MEB.

La figure 4.23-(a) représente le milieu d'une fissure formé pendant la cuisson. Le bord de la fissure ainsi que son milieu ont presque la même morphologie. Cela implique

qu'une partie du brai s'est transformée en carbone (carbonisation) et l'autre partie s'est volatilisée en provoquant la formation d'une fissure.

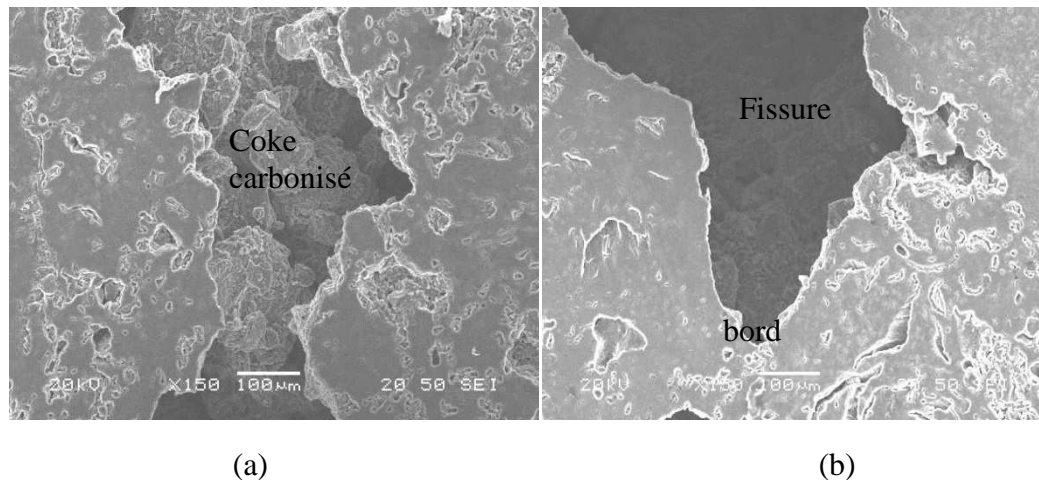


Figure 4.23 : Mécanisme de fissuration dans l'échantillon cuit à un taux de chauffage standard (a) milieu de la fissuration, (b) fin de la fissuration.

La figure 4.23-(b) représente la fin de la même fissure que celle donnée par la figure 4.23-(a), la structure de la fissure et celle de son bord ne sont pas pareilles. En effet, cette région n'était pas remplie par le brai, la couleur noir foncé représente le vide; donc, à cet endroit, la fissuration s'arrête par l'absence de dégagement de volatils.

4.5.2.2 Évaluation et localisation de la fissuration par l'ultra-son

Les deux autres échantillons cuits à des taux de chauffage élevés et à très élevé ont été caractérisés à l'aide du technique ultra-son comme méthode d'investigation à l'échelle macroscopique. Cette méthode permet de scanner l'ensemble de l'échantillon et de générer une image représentant leurs différentes sections. Des couleurs indiquent l'état de chaque endroit de l'échantillon. La couleur bleue représente une bonne qualité, celles verte et jaune représentent une qualité moyenne, et finalement la mauvaise qualité est représentée

par les couleurs rouge et blanc. Pour chaque image donnée par le système d'analyse ultrason, une échelle se trouvant dans le haut de l'image qui montre à quelle profondeur se trouve la fissure dans l'échantillon. Ainsi, deux espaces verts sont réservés pour la présentation visuelle des fissurations avec leurs tailles (figure 4.24).

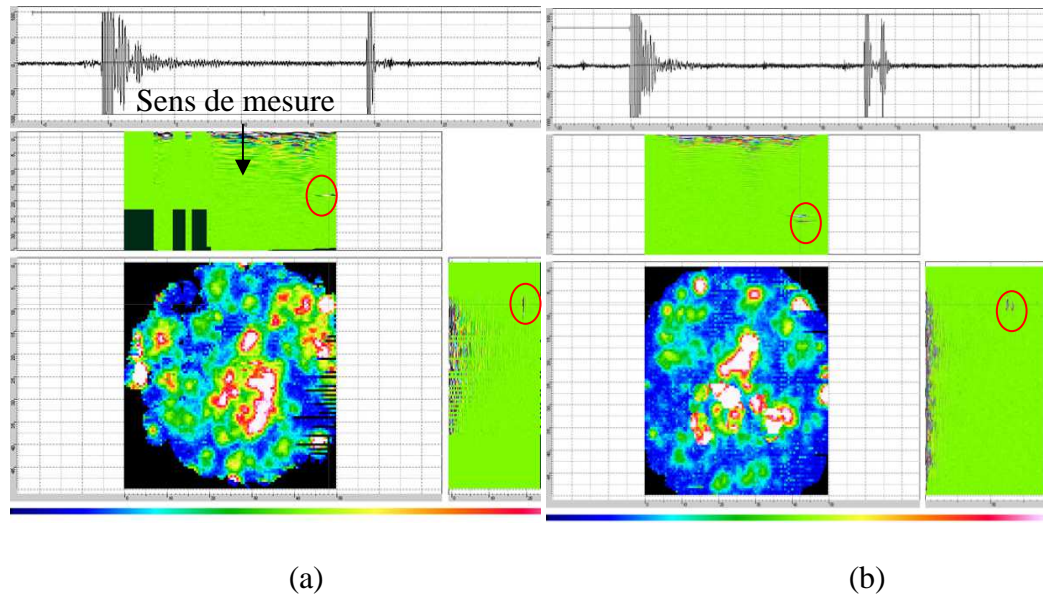


Figure 4.24 : Images des échantillons cuits générées par le système d'ultra-son.

(a) échantillon cuit à un taux de chauffage élevé, (b) échantillon cuit à un taux de chauffage très élevé.

La figure 4.24-(a) montre l'état de l'échantillon cuit à un taux de chauffage élevé où les différentes régions sont indiquées. Une fissure horizontale a été repérée à 19 mm de profondeur (à partir de la surface circulaire de l'échantillon). Des bruits de fond sont toujours détectés par le système, ils ne représentent pas des défauts, mais la réflexion du son sur la surface de l'échantillon. La figure 4.24-(b) représente l'état de l'échantillon cuit à un taux de chauffage très élevé. Dans ce cas, la figure montre la présence de deux

fissures horizontales localisées à une profondeur de 63 mm et 67 mm, respectivement. L'existence de deux fissures dans l'échantillon cuit à un taux de chauffage très élevé (alors qu'une seule fissure a été constatée pour l'échantillon cuit à un taux de chauffage élevé signifie que le taux de chauffage a une influence majeure sur l'état et le nombre des fissures formées dans les échantillons de test.

4.6 Conclusions

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour la caractérisation d'une anode crue industrielle. Certaines propriétés physiques ont été déterminées dans le but d'obtenir une relation qui les relie avec la formation de la fissuration. Les résultats montrent que les zones les plus denses sont caractérisées par une faible résistivité électrique. L'application de la technique de distribution de la résistivité sur des lignes et des périmètres de mesure a permis de localiser les zones les plus résistives. La caractérisation de ces deux zones, à l'aide de la microscopie optique et de la technique d'analyse d'image, a montré que l'augmentation de la résistivité est bien provoquée par l'existence des fissures et des pores.

La microscopie optique et l'analyse d'image sont des techniques capables de donner des informations sur la structure et les mécanismes de la fissuration d'un échantillon cuit. Ces informations peuvent être qualitatives ou quantitatives. La caractérisation qualitative (par la microscopie optique) de la fissuration présente dans un échantillon a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à identifier et à analyser le mécanisme de formation des fissures surfaciques. Les analyses ont permis de conclure que les fissures commencent au milieu puis se développent et se propagent vers les extrémités où elles rétrécissent. Dans la deuxième étape, l'étude consiste à comprendre

le mécanisme de formation des fissures à l'intérieur de l'échantillon ainsi que le sens de leur propagation. Les fissures ont des formes différentes (fermées, ouvertes, formes en Y, forme en zigzag, etc.). Certaines sont même localisées dans les particules et d'autres entre le brai et le coke. La caractérisation quantitative a été réalisée selon plusieurs approches. L'une des approches est la détermination des pourcentages (par rapport à la surface totale analysée) des deux types de fissures. Une autre approche consiste à déterminer la distribution de la largeur des fissures le long de sa longueur. Ce qui permet de donner une idée générale sur la formation de ces fissures.

Trois séries d'échantillons cylindriques (50 mm x 130 mm) d'anode crue industrielle ont été cuits à différents taux de chauffage (standard, élevé, très élevé) dans un four à l'UQAC. Une investigation a été faite sur l'échantillon cuit avec un taux de chauffage standard en utilisant la microscopie électronique à balayage. Les résultats ont montré que la fissuration est provoquée par le départ des composés volatils. Enfin, la technique de l'ultra-son a été utilisée pour localiser les fissures dans les deux échantillons (cuits à un taux de chauffage élevé et à un taux de chauffage très élevé).

Chapitre 5

Refroidissement des anodes crues

5.1 Introduction

Le procédé de refroidissement, après la formation des blocs d'anode par le vibro-compacteur, est une étape importante dans la chaîne de production des anodes en carbone. L'opération de refroidissement peut être réalisée par la pulvérisation d'eau, dans un bain d'eau ou par l'air (forcé ou libre). Le temps de refroidissement dépend du milieu utilisé; mais, dans tous les cas, la température du fluide de refroidissement doit être ajustée de manière à éviter d'exposer l'anode au stress thermique, et par conséquent, à la formation des fissures. Le profil de refroidissement peut être mesuré en utilisant un thermocouple placé sur la surface de l'anode. Il est possible aussi d'estimer ce profil avec l'utilisation d'un modèle mathématique.

5.2 Évaluation de la température de refroidissement par un modèle mathématique

La détermination du profil de la température, et par conséquent l'évaluation du stress thermique pendant le refroidissement des anodes par un fluide, est basée sur la solution de l'équation de transfert thermique dans l'anode où le transfert se fait par conduction transitoire dans l'anode et par convection à la surface de l'anode (condition au limite).

5.2.1 Solution de l'équation thermique de conduction transitoire en 3D

L'équation différentielle de transfert de chaleur par conduction en régime transitoire en coordonnées cartésiennes en 3D s'écrit :

$$k \left(\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right) + \text{génération de chaleur} = \rho \text{ Cp} \left(\frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} \right) \quad (5.1)$$

où k : conductivité thermique (W/m. K), A : surface perpendiculaire au transfert de chaleur (m^2), ρ : masse volumique (kg/m^3), C_p : capacité calorifique (J/kg K). La direction vers la largeur et celle de la hauteur sont indiquées par 'y' et 'z' respectivement, tandis que la direction vers la longueur est montrée par 'x' et la température évaluée est notée par T . Dans le procédé de refroidissement, la génération de chaleur est nulle. Si les deux côtés de l'équation sont divisés par k , on obtient le terme de la diffusivité thermique ($1/\alpha = \rho \cdot C_p / k$), qui dépend de la densité, de la capacité calorifique et de la conductivité thermique de l'anode.

La détermination du profil de température a été faite par la résolution de l'équation de transfert de chaleur par conduction, mais en 1D pour les trois directions [112]. La température de l'anode est considérée initialement homogène à une température T_i . Puis, elle subit un refroidissement par tous les côtés grâce à un fluide utilisé à une température constante T_f . On a considéré que toutes les surfaces sont exposées aux mêmes conditions :

Condition initiale : $T = T_i$ (à $t=0$)

Conditions aux limites :

- aux surfaces (à $x=-L$ ou $x=L$, voir la figure 5.1): $-k (dT/dx) = h_{\text{tot}} (T_s - T_f)$,
avec T_s : température à la surface de l'anode et h_{tot} : le coefficient de transfert de chaleur total (convection + rayonnement).
- au centre (à $x=0$, voir la figure 5.1): $dT/dx = 0$

Ces conditions sont similaires selon y et z . Dans la direction x , le bloc d'anode a une épaisseur $2L$ divisée en parties égales de Δx comme illustré par la figure 5.1; où m représente le pas de distance.

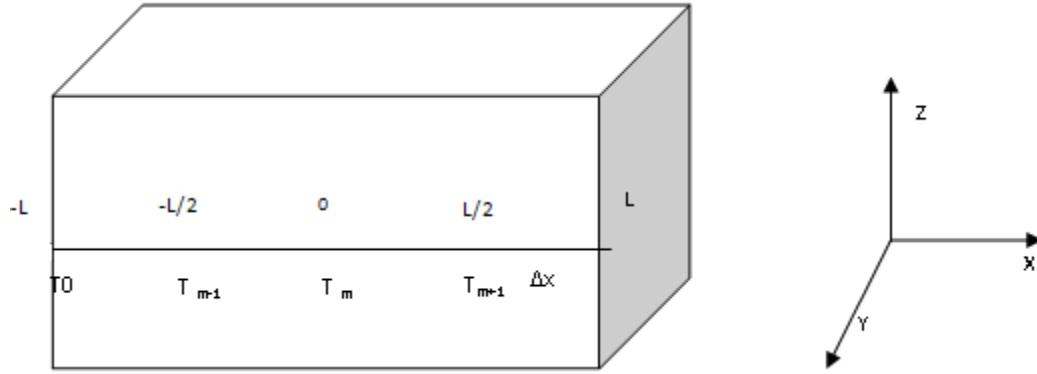


Figure 5.1 : Division du bloc d'anode en parties lors de calcul de la température de transfert de chaleur par conduction transitoire en 1D dans la direction x .

L'expression du transfert de chaleur par conduction transitoire (discretisé par la méthode explicite) permet de donner le système d'équations (5.2) (T_x , dans la direction x) [112] :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{m-1}^i - 2T_m^i + T_{m+1}^i = \frac{(T_m^{i+1} - T_m^i)}{\tau} \quad (a) \\ T_0^{i+1} = \left(1 - 2\tau - 2\tau \frac{h\Delta x}{k}\right) T_0^i + 2\tau T_1^i + 2\tau \frac{h\Delta x}{k} T_f \quad (b) \end{array} \right. \quad (5.2)$$

où α : diffusivité thermique ($=k/\rho C_p$, m^2/s), τ : nombre de Fourier $= \alpha \Delta t / \Delta x^2$, Δt : pas de temps (s), Δx : division axiale (m), h : coefficient de transfert de chaleur par convection ($W/m^2 K$), T_f : température du fluide ($^{\circ}C$), T_0 : température à la surface ($^{\circ}C$), i : indice du pas de temps.

La première équation (5.2-(a)) est valable pour calculer les températures des nœuds internes. Pour calculer la température dans les deux points d'extrémités, la deuxième équation (5.2-(b)) est utilisée. Ensuite, la température adimensionnelle θ_x selon la direction x est calculée à partir de T_x (température selon x), T_f (température de fluide) et T_i (température initiale de l'anode), selon l'équation (5.3) :

$$\theta_x = \frac{(T_x - T_f)}{(T_i - T_f)} \quad (5.3)$$

Les mêmes démarches que le cas précédent sont suivies pour calculer les températures adimensionnelles θ_y et θ_z selon y et z . La température en 3D adimensionnelle peut-être calculée par :

$$\theta_{xyz} = \theta_x \theta_y \theta_z \quad (5.4)$$

L'évaluation de la température adimensionnelle en 3D (θ_{xyz}) permet d'accéder à la température réelle en 3D (T_{xyz}) en utilisant l'équation (5.5).

$$T_{xyz} = \theta_{xyz}(T_i - T_f) + T_f \quad (5.5)$$

5.3 Calcul du stress thermique

Le stress thermique exprime une force thermique exercée sur l'anode par unité de surface dû à une différence de température. Il est donné par l'équation (5.6) [6] :

$$\sigma = \beta E \Delta T \quad (5.6)$$

où σ : stress thermique [N/m^2], β : coefficient d'expansion thermique ($1/\text{K}$) $= 4 \times 10^{-6}$, E : module de Young [N/m^2] $= 2 \times 10^9$, ΔT : différence de température entre la surface de l'anode et le milieu de refroidissement. Dans l'intervalle de température de refroidissement des anodes crues, la variation du coefficient d'expansion thermique et du module de Young peuvent être considérés comme faible. Dans ce cas, la variation de stress thermique dépend de la différence de température ΔT et par conséquent, de la température initiale de l'anode qu'a une influence sur les propriétés thermiques.

5.4 Travail expérimental

Quelle que soit la méthode utilisée dans le refroidissement des anodes crues, l'évolution de la température est mesurée avec un thermocouple qui est placé à la surface de l'anode (voir figure 5.2). Ce thermocouple est raccordé à un enregistreur des données, les profils de température obtenus sont traités pour calculer la vitesse de refroidissement pour la première heure de l'opération. Par la suite, ce paramètre permet de donner une idée générale sur l'évolution de la température de refroidissement des anodes crues fabriquées par différentes matières premières et sous diverses conditions au laboratoire.

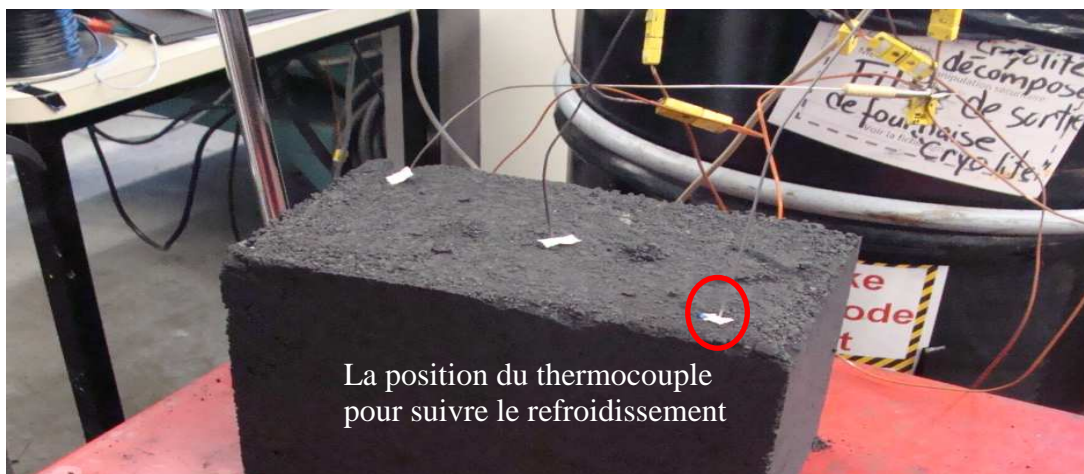


Figure 5.2: Mesure du profil de la température de refroidissement d'une anode crue.

5.4.1 Expériences réalisées

Plusieurs expériences de refroidissement ont été réalisées sur différentes anodes fabriquées sous diverses conditions opératoires et avec différentes matières premières en utilisant la même recette. La mesure de l'évolution de la température de l'anode crue après sa fabrication a été évaluée par l'utilisation d'un seul point de mesure situé sur le dessus de l'anode du côté droit de l'anode (figure 5.3).



Figure 5.3 : Position du point de mesure de la température de refroidissement d'une anode crue, 1 : côté droit de l'anode.

Le profil de la température de refroidissement a été utilisé pour calculer la vitesse de refroidissement maximale (pendant la première heure de refroidissement). Ensuite, le

stress thermique maximum appliqué sur la surface de l'anode, dû à la différence de la température avec la température ambiante, a été calculé. Les différentes expériences réalisées se trouvent regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Différentes conditions de refroidissement des anodes crues*.

	Refroidissement par l'air libre	Refroidissement par l'air forcé	Refroidissement dans un bain d'eau
T° initiale de l'anode	120-135 °C	135 °C	140 °C
T° du milieu de refroidissement	22-24 °C	23 °C	20 °C
Point de mesure	1 : Côté droit	1 : Côté droit	1 : Côté droit
Nombre d'expérience	9	1	1
* Les températures ont été mesurées sur la surface supérieure de l'anode			

5.5 Résultats et discussion

La caractérisation des anodes à l'état cru (fabriquées à différentes conditions) a été commencée par l'évaluation du profil de la température de refroidissement. Cette approche a été faite en premier lieu avec l'élaboration d'un modèle mathématique. Les résultats de ce modèle ont été validés par des données expérimentales. Le profil de refroidissement a été estimé en utilisant plusieurs modes de refroidissement (l'air libre, l'air forcé et le bain d'eau).

5.5.1 Évaluation de la température de refroidissement

L'évolution de la température de refroidissement a été réalisée pour plusieurs anodes. La température a été mesurée expérimentalement au niveau de la surface de l'anode sur un seul point. Le modèle mathématique a été utilisé pour estimer l'évolution de

la température au même point. Le refroidissement des anodes crues a été réalisé avec différentes techniques (air libre, air forcé et bain d'eau).

5.5.1.1 Refroidissement des anodes avec l'air libre

L'air libre a été utilisé comme un milieu de refroidissement de 9 anodes crues fabriquées au laboratoire. Ces anodes sont fabriquées par l'utilisation de différentes conditions d'opération.

Effet de la matière première sur le profil de la température

Six anodes ont été fabriquées à un temps de vibration standard par différentes matières premières : 2 anodes avec l'utilisation du coke 1 (sans mégot), 2 anodes avec le coke 2 (sans mégot) et 2 anodes ont été fabriquées par le coke 1 avec l'ajout de 25 % de mégots. La figure 5.4 exprime les résultats.

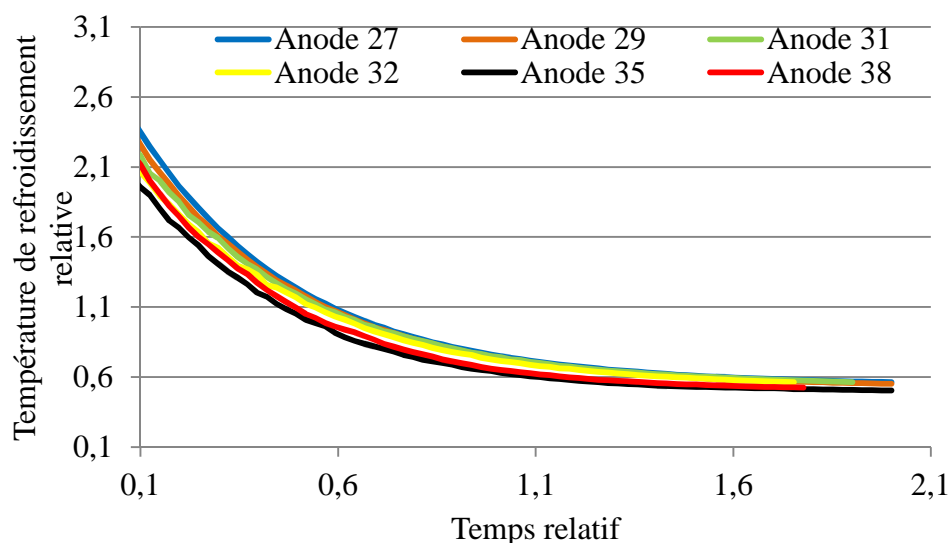


Figure 5.4 : Évolution de la température de refroidissement expérimentale de six anodes fabriquées avec différentes matières premières. 27 et 29 coke frais type 1, 31 et 32 coke frais de type 2, 35 et 38 coke de type 1 avec 25 % de mégots.

Dans la figure 5.4, les courbes bleue et orange représentent l'évolution de la température lors du refroidissement des anodes et ce, à la surface de l'anode fabriquée par un coke frais de type 1. Tandis que celles en vert et en jaune pour les anodes fabriquées à base d'un coke frais de type 2, les deux autres courbes (noire et rouge) sont des anodes fabriquées par le coke type 1 mélangé avec 25 % de mégots. Il faut aussi noter que les matières premières ne sont pas homogènes. D'après la figure, il semble que la matière première a un impact sur la courbe de refroidissement. La différence entre les températures initiales peut être provoquée aussi par la différence de la matière première.

Effet de la matière première sur la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement maximale est un paramètre calculé à partir du profil de température en basant sur la première heure de refroidissement. La figure 5.5 représente un profil de température mesuré en fonction du temps durant le refroidissement d'une anode. La courbe est divisée en plusieurs segments, chacun représentant une heure du temps. La courbe dans chaque segment est approximé par une ligne droite. La pente de chaque droite représente la vitesse de refroidissement en fonction du temps, et celle de la première heure est la vitesse de refroidissement maximale pour une anode donnée. Un exemple de cette étude se trouve dans la figure 5.5.

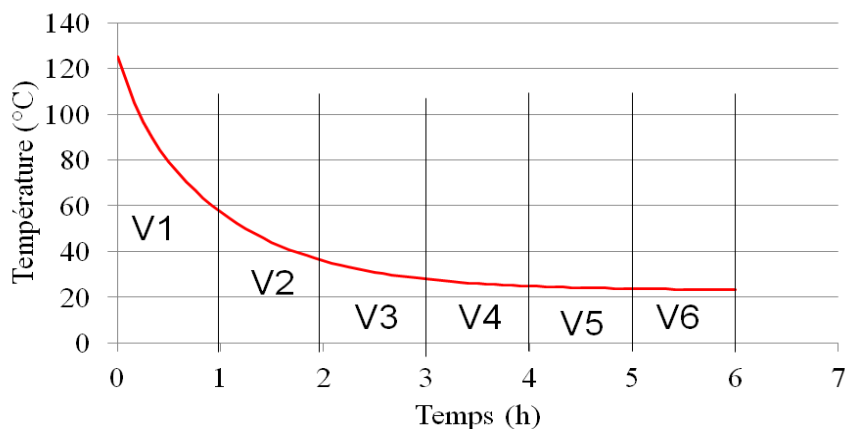


Figure 5.5 : Le profil de refroidissement (température vs. temps) d'une anode.

La vitesse de refroidissement a été estimée expérimentalement pour les trois types d'agréats. La figure 5.6 montre les résultats trouvés.

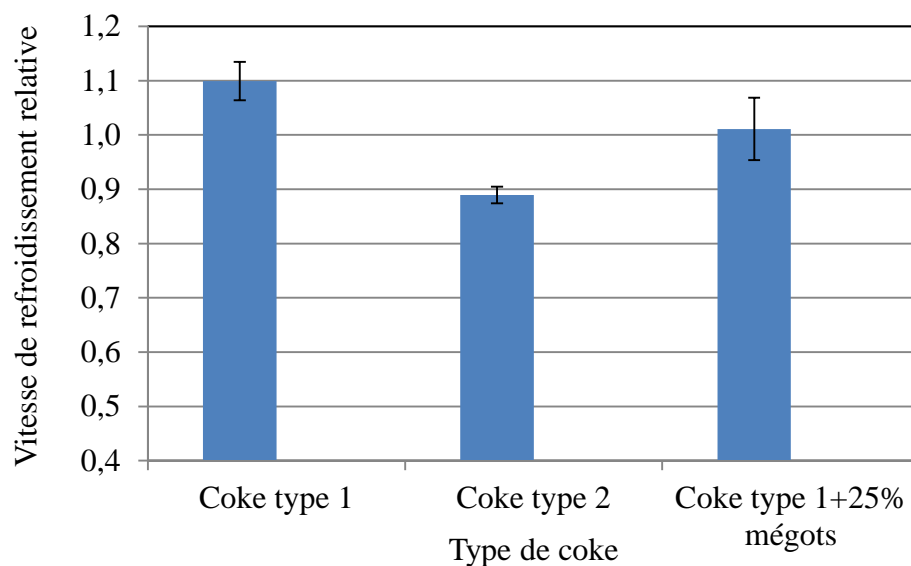


Figure 5.6: Effet du type d'agréat sur la vitesse de refroidissement maximale des anodes crues.

La figure 5.6 représente la variation de la vitesse de refroidissement pour des anodes fabriquées avec différents types d'agréats. Les résultats montrent que les anodes

fabriquées par le coke frais de type 1 représentent la vitesse de refroidissement la plus élevée en comparaison avec les autres cas. Par contre, les anodes fabriquées avec le coke frais de type 2 donnent la vitesse la plus faible. Entre les deux valeurs de vitesse, se trouvent celles des anodes produites par l'utilisation de coke type 1 avec 25 % de mégots. Cela signifie que le coke de type 1 a tendance à perdre la chaleur plus vite que les autres cas. Ainsi, l'ajout de 25 % de mégots entraîne un retard dans le refroidissement. Par conséquent, le type de la matière première joue un rôle dans le refroidissement des anodes cuites par l'intermédiaire de leurs propriétés thermiques.

Effet de la matière première sur le stress thermique

Le stress thermique généré sur l'anode par la différence entre la température surfacique de l'anode et celle du milieu ambiant (air) a été estimé en se basant sur la température initiale de l'anode. Cela pour les six anodes fabriquées par les différents types d'agréats. Les résultats d'estimation du stress thermique de ce travail se trouvent illustrés par la figure 5.7.

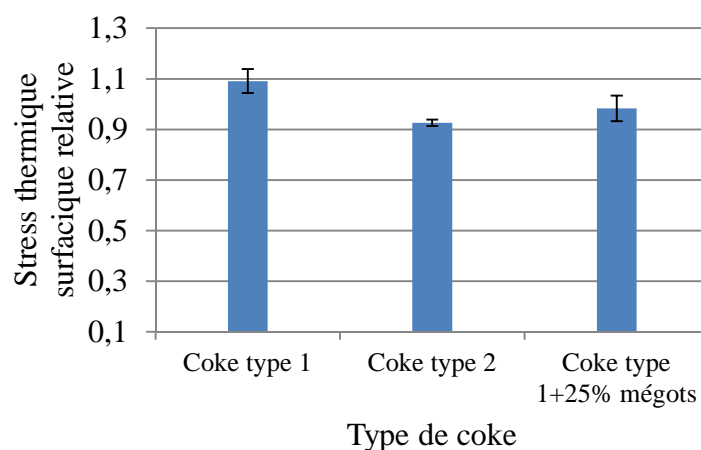


Figure 5.7 : Stress thermique provoqué à la surface des anodes fabriquées dans différents agrégats.

Les anodes fabriquées avec un agrégat de coke frais de type 1 présentent un stress thermique plus élevé que les deux autres cas, suivi par les anodes produites par le coke de type 1+25 % de mégots avec un stress thermique moyen, enfin la plus faible valeur de ce paramètre a été enregistrée dans les anodes fabriquées par le coke frais type 2. Cela peut être expliqué par le fait que les anodes subissant à plus de stress sont refroidies plus rapidement (anodes avec le coke de type 1). Les trois cas expliquent que les anodes après leurs fabrications sont soumises à des stress thermiques différents selon le type d'agrégat utilisé. Les propriétés des anodes (coefficient d'expansion thermique et module de Young) ont été considérées constantes durant le refroidissement et pareilles pour toutes les anodes. Les variations en température, type de matières utilisées, recette, etc. pourraient aussi avoir un impact sur le profil de refroidissement des anodes.

Effet du temps de vibration sur la vitesse de refroidissement

L'étude de l'effet du temps de vibration sur l'évolution de la température de refroidissement a été faite avec la fabrication de quatre anodes du même agrégat (coke type 1+ 25 % de mégots) : deux anodes ont été compactées à un temps de vibration T_v s et les deux autres avec un temps T_v+15 s. La figure 5.8 montre les résultats de cette étude. Dans la figure 5.8, les courbes bleue et rouge représentent l'évolution de la température de refroidissement à la surface des anodes fabriquées avec un temps de vibration de T_v+15 s tandis que celles en vert et en noir pour les anodes fabriquées avec un temps de vibration de T_v s.

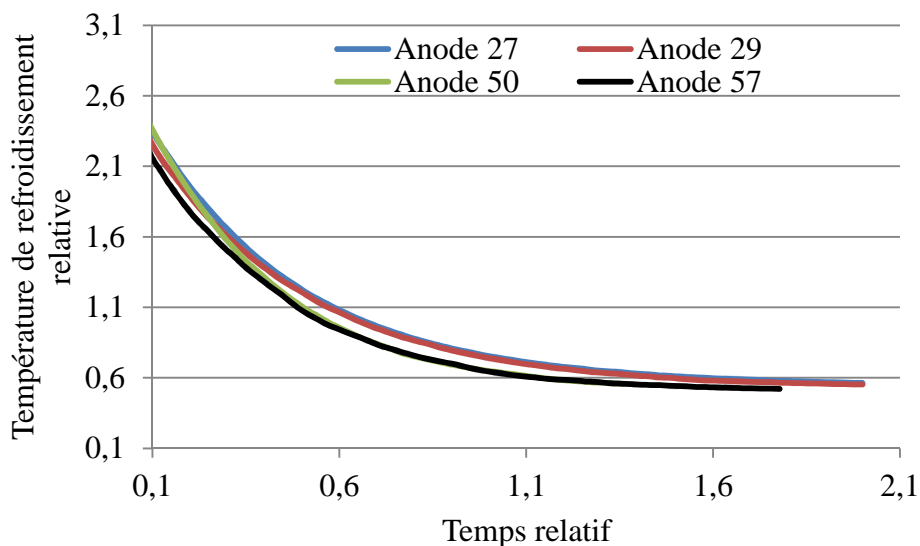


Figure 5.8 : Évolution de la température de refroidissement expérimentale de 4 anodes fabriquées à différents temps de vibration.

(Anodes 27 et 29 avec T_v+15 s, anodes 50 et 57 à T_v s)

Les résultats montrent qu'au départ de l'opération de refroidissement, il n'y a pas une grande différence entre les deux séries, mais après, la différence devient claire. Le refroidissement est plus rapide dans les anodes vibrées pendant T_v s que dans celle vibrée pendant T_v+15 s. Cela signifie probablement que le temps de vibration a un impact sur les propriétés thermiques de l'anode qui à leurs tours affect l'évolution de refroidissement (vitesse de refroidissement).

L'effet du temps de vibration sur le comportement des anodes à l'état cru a été évalué par l'utilisation de deux temps de vibration, un à T_v s et l'autre avec T_v+15 s, voir la figure 5.9.

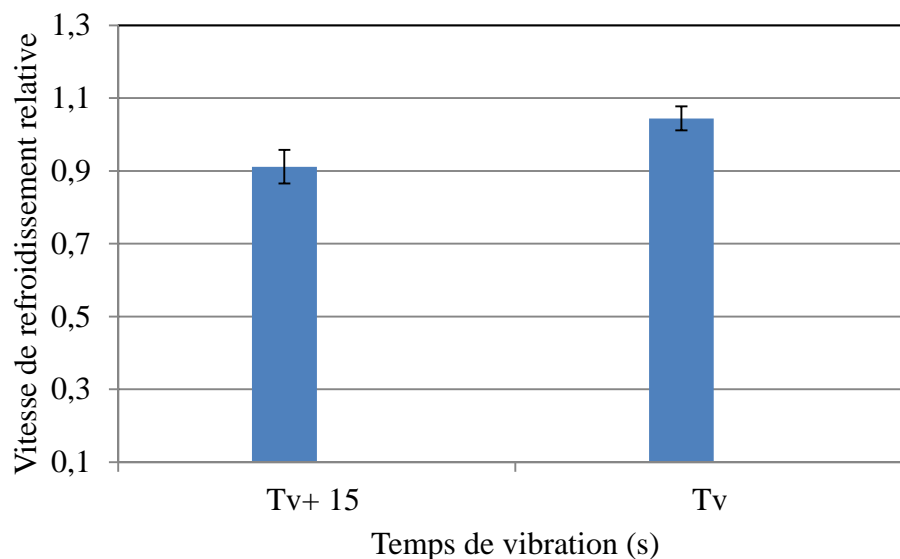


Figure 5.9 : Effet du temps de vibration sur la vitesse de refroidissement des anodes crues.

La figure 5.9 représente la variation de la vitesse de refroidissement pendant la première heure de l'opération. L'analyse montre que l'augmentation du temps de vibration de 15 s entraîne une diminution de 12,7 % de la vitesse de refroidissement initiale. Le transfert thermique par conduction en régime transitoire peut être influencé par les propriétés thermiques de l'anode (la capacité calorifique C_p et la conductivité thermique k) et la densité apparente. Le fait d'augmenter le temps de vibration de 15 s cela peut changer les propriétés thermiques.

Effet du temps de vibration sur le stress thermique surfacique

Le stress thermique qui est défini comme étant la force exercée sur la surface de l'anode est provoqué par la différence entre la température surfacique et le milieu ambiant (la température de laboratoire). Ce paramètre a été évalué en se basant sur la température initiale de l'anode. Les résultats du calcul sont indiqués dans la figure 5.10.

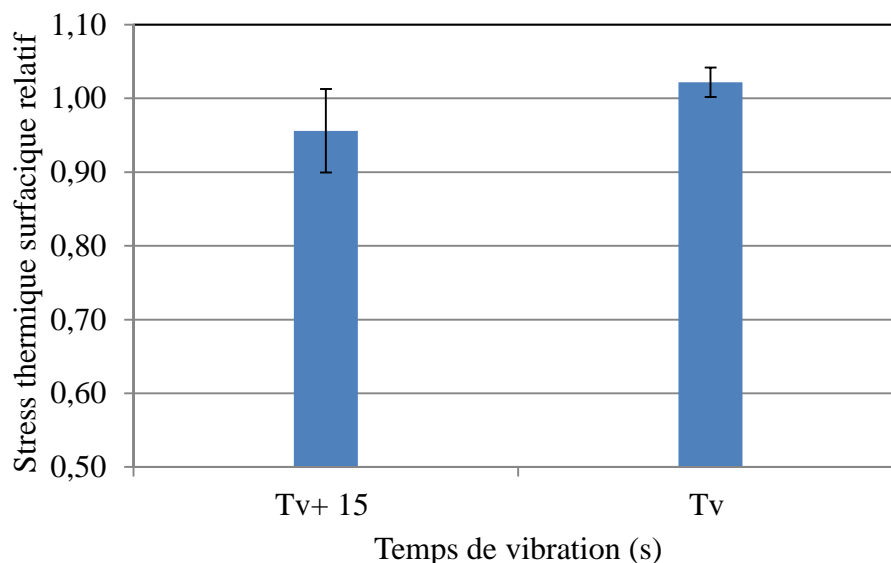


Figure 5.10 : Estimation du stress thermique provoqué sur la surface des anodes fabriquées pour deux temps de vibration (T_v et $T_v + 15$ s).

La variation du stress thermique pour les deux limites de vibration est illustrée par la figure 5.10. Les anodes fabriquées à un temps de vibration de T_v s présentent plus de stress thermique comparativement à celles fabriquées avec la $T_v + 15$ s. L'évolution de la température de refroidissement montre que les anodes vibrées à T_v s ont une vitesse de refroidissement plus élevée que l'autre limite ($T_v + 15$ s). Par conséquent, le stress thermique pour les anodes vibrées avec T_v s est plus important. Dans cette situation, il y a une possibilité de formation des fissures dans les anodes vibrées avec T_v s par la libération du stress pendant la première phase de la cuisson (25-200 °C).

5.5.1.2 Refroidissement des anodes crues par différentes techniques

Dans la partie précédente, seulement la technique par l'air libre a été employée pour refroidir les anodes crues à la sortie du vibro-compacteur. Dans cette section, une étude comparative entre trois techniques de refroidissement (l'air libre, l'air forcé et le bain d'eau) a été faite expérimentalement et en utilisant le modèle élaboré. La mesure de la température de refroidissement a été effectuée à la surface de l'anode par l'utilisation d'un thermocouple connecté avec un système d'acquisition, les données sont enregistrées dans un ordinateur. Concernant le modèle mathématique, le coefficient de transfert de chaleur total ($h_{\text{convection}} + h_{\text{rayonnement}}$) pour les différents technique a été estimé (air libre : $h=5,5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$, air forcé : $h=20 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ et pour le bain d'eau : $h=300 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) en utilisant des corrélations citées par Çengel [112]. Vlachopoulos et al. [113] ont mentionné que ce coefficient varie entre $4\text{-}28 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ pour l'air libre, $284\text{-}1500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ dans le cas de l'eau libre et $4\text{-}570 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ pour l'air forcé.

Dans le cas de refroidissement par l'air libre, les résultats montrent que les courbes obtenues expérimentalement et en utilisant le modèle sont presque semblables (refroidissement homogène sur toutes les surfaces de l'anode). Par contre, dans les deux autres cas (air forcé et bain d'eau) les courbes sont un peu écartées (voir la figure 5.11). Cela peut être expliqué physiquement par la difficulté de refroidir les anodes avec la même manière sur toutes ses faces ou les propriétés des anodes sont différentes de celles considérées dans le calcul (les propriétés n'ont pas été mesurées).

Les anodes du test ont été fabriquées par la même matière première du coke de type 1 avec 25 % de mégots et à un temps de vibration T_v+15 s. Les résultats illustrés par la figure 5.11 montrent que l'utilisation d'un bain d'eau avec une température initiale de 20 °C pour le refroidissement d'une anode de laboratoire reste la technique la plus rapide (0,39 comme un temps relatif pour que la température à la surface de l'anode atteigne la température de l'eau) tandis que le refroidissement de l'anode à la surface avec l'utilisation de l'air forcé (vitesse =4,13 m/s et température 23 °C) nécessite trois fois plus que le temps demandé dans le cas précédent (avec l'eau).

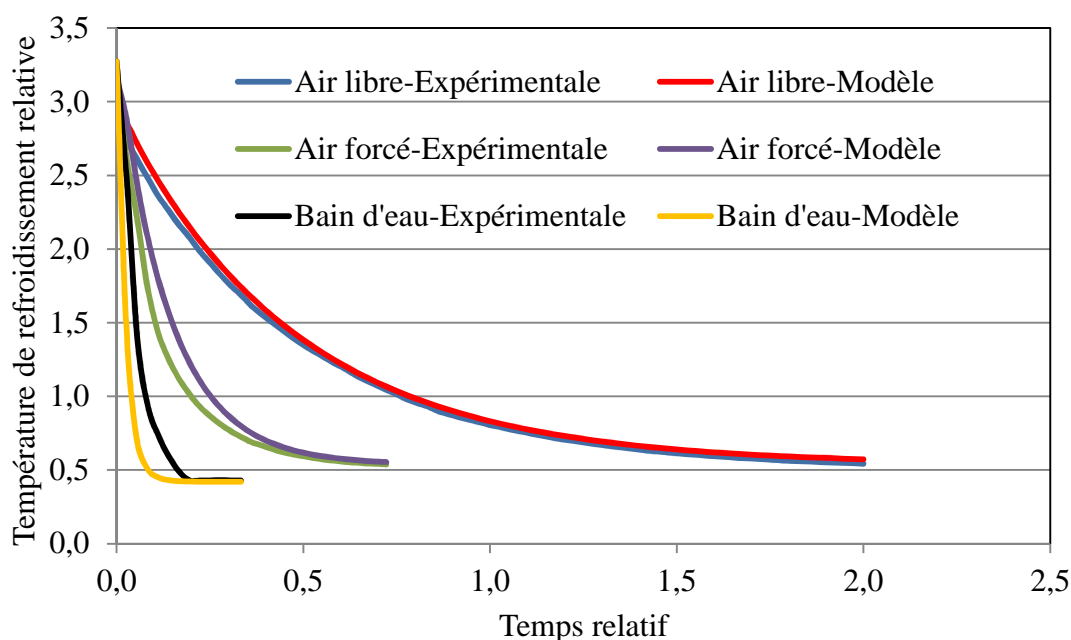


Figure 5.11 : Profils de température de refroidissement pour les trois techniques utilisées.

air libre (24 °C), air forcé ($v=4,13$ m/s, 23 °C) et bain d'eau (20 °C)

Par contre, le refroidissement par l'air libre demande une durée dix fois plus lente que celui refroidit par l'eau pour que la température de la surface de l'anode arrive à celle

de l'air libre (24 °C). Ces trois résultats de refroidissement indiquent que le milieu de refroidissement (eau, air forcé ou libre) influence considérablement le transfert de chaleur de l'anode vers le milieu extérieur. Cela signifie que le changement de technique entraîne un impact sur le coefficient de transfert thermique par convection (h).

La vitesse de refroidissement pour la première heure de l'opération a été estimée (en basant sur les données expérimentales) pour les trois cas, et le tableau 5.2 regroupe les valeurs.

Tableau 5.2 : Estimation de vitesse de la première heure de refroidissement pour les différentes techniques utilisées.

	Refroidissement par l'air libre	Refroidissement par l'air forcé	Refroidissement dans un bain d'eau
Temps de refroidissement relatif	3,85	1,23	0,39
La vitesse de refroidissement relative	0,57	1,05	1,38

Les résultats indiquent une vitesse de refroidissement remarquable pour le cas de l'utilisation d'un bain d'eau. Cela entraîne un grand gradient de température entre la surface et le centre de l'anode et provoque un stress thermique considérable. Contrairement à l'utilisation de l'air libre qui dure longtemps, mais avec une vitesse faible qui peut éviter les gradients élevés de température (entre la surface et le centre de l'anode). Le refroidissement par l'air forcé peut être considéré comme une solution intermédiaire avec une période de refroidissement moyenne et un gradient de température faible comparé au

refroidissement par l'eau. L'effet du procédé de refroidissement sur le problème de la fissuration des anodes a été fait aussi, il sera discuté dans le chapitre 7.

5.6 Conclusions

La première caractérisation de l'anode après sa fabrication a été réalisée par l'évolution de la température de refroidissement. L'étude a été réalisée expérimentalement en utilisant un thermocouple. La vitesse de refroidissement surfacique des anodes crues a été calculée en se basant sur la première heure de l'opération. Les anodes de tests ont été fabriquées avec différents agrégats, et l'analyse des résultats permet de conclure que le type de coke et le temps de compaction utilisés ont une influence sur le profil de température et par conséquent ont un effet sur la vitesse de refroidissement de l'anode. Le stress thermique appliqué sur la surface de l'anode a été calculé en se basant sur la température initiale de l'anode. Le refroidissement des anodes crues peut être réalisé par l'utilisation de plusieurs techniques (air libre et forcé, bain d'eau). Les profils de températures ont été déterminés expérimentalement par un thermocouple et estimés numériquement par le modèle. La vitesse de refroidissement est influencée par la technique de refroidissement (effet du coefficient de transfert de chaleur par convection h).

Chapitre 6

Évaluation du problème de la fissuration dans les anodes industrielles

6.1 Introduction

Ce chapitre comporte deux parties essentielles. La première est dédiée à l'évaluation du problème de la fissuration dans des anodes industrielles rejetées sur la chaîne de production. La caractérisation de la fissuration des anodes cuites a été réalisée par la détermination de la distribution de la largeur de la fissuration le long de sa longueur, ainsi que la distribution de la surface fissurée et ce, par l'application de l'analyse d'image. Cette étude a été effectuée sur deux types de fissuration; l'une horizontale et l'autre verticale, pour une anode cuite industrielle. L'objectif était de pouvoir localiser d'un côté la zone fissurée par rapport à la surface totale analysée (pour les deux types de fissures verticale et horizontale) et d'un autre côté chercher la région qui représente l'origine de la fissuration. L'objectif de l'étude était également de trouver la variation de la longueur de la fissure et la distance entre cette dernière et le bas de l'anode.

La seconde partie de l'étude était consacrée à l'élaboration d'une campagne de tests à l'usine d'anode. Elle consistait à déterminer les différents paramètres influençant la qualité des anodes en général et à comprendre le phénomène de la fissuration en particulier. Les tests ont été réalisés sur les anodes cuites fabriquées par quatre vibro-compacteurs. Pour chacun de ces derniers, huit anodes ont été sélectionnées (donnant au

totale trente-deux anodes) : quatre ont été vibrées à T_v s et les quatre autres ont été vibrées à T_v+7 s. L'ensemble des anodes est divisé en deux groupes; un a été caractérisé à l'état cru, elle comporte huit anodes, deux par chaque vibro-compacteur (l'une vibrée à T_v s et l'autre à T_v+7 s). Le deuxième groupe qui a fait l'objet de cette étude comporte vingt-quatre (24) anodes; six anodes pour chaque vibro-compacteur (trois vibrées à T_v s et les trois autres à T_v+7 s). Les vingt-quatre anodes ont été destinées à la caractérisation à l'état cuit. Avant de procéder à l'opération de cuisson, les anodes ont été caractérisées par la détermination de la résistivité électrique et la densité apparente. Par la suite, les anodes ont été enfournées dans différentes positions et dans deux alvéoles, une pour les anodes vibrées à T_v s et l'autre pour celles vibrées à T_v+7 s. Après un cycle complet de cuisson, les anodes ont été récupérées et destinées à nouveau pour la caractérisation par l'inspection visuelle et la détermination de certaines propriétés physiques.

Les anodes cuites ont été carottées selon un plan de vingt-cinq (25) carottes par anode, répartie sur toute la hauteur (bas-haut de l'anode). Des tests de caractérisation ainsi que des images ont été pris pour l'inspection visuelle. La densité de fissuration a été calculée à partir de nombre des fissures comptées sur la totalité de la surface de chaque carotte. Le problème de la fissuration a été classé selon plusieurs critères (zones, parties et types). Une étude de la distribution des propriétés moyennes des anodes a été réalisée. Il s'agit de regarder la répartition de la densité apparente, de la densité de fissuration et de la résistivité électrique pour trouver des corrélations qui relient ces propriétés. Une autre approche a été abordée, et elle consistait à étudier l'influence de la matière première (pourcentage (%) des mégots et qualité du brai) et des paramètres des procédés (vibro-

compacteurs : le temps de vibration et la pression utilisée) sur les trois propriétés citées précédemment. L'impact de la phase de cuisson (rangs et positions dans le four de cuisson) sur le problème de la fissuration a été discuté pour comprendre à quel niveau la fissuration se développe le plus. Pour expliquer la différence dans la qualité des anodes, une étude comparative a été entreprise où tous les paramètres liés à la production de ces anodes ont été étudiés. Aussi, certaines inspections visuelles ont été faites afin d'évaluer l'influence de la présence de différentes formes d'impuretés, sur l'apparition du problème de la fissuration dans des échantillons provenant des anodes industrielles.

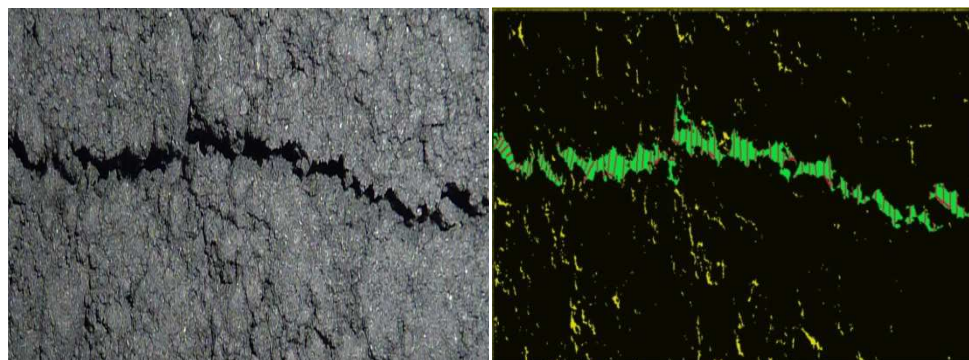
6.2 Travail expérimental

6.2.1 Mesure de la fissuration dans des anodes industrielles rejetées

La détermination de la surface fissurée ainsi que la largeur des fissures ont été réalisées par l'utilisation d'une technique qui se base sur l'analyse d'image. L'étude a été effectuée sur deux types des fissures, l'une verticale et l'autre horizontale.

6.2.1.1 Analyse surfacique et en largeur d'une fissure horizontale

La figure 6.1-(a) montre une image d'une fissure horizontale observée dans une anode cuite. L'image a été prise par une caméra ordinaire. Cette étude a été réalisée sur un échantillon avec des dimensions de 150 mm x 50 mm.



(a)

(b)

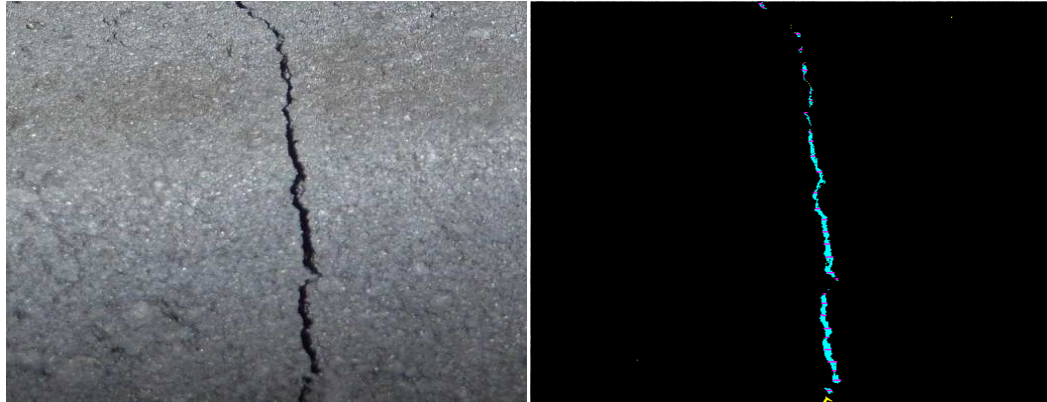
Figure 6.1 : Image d'une fissure horizontale pour un échantillon d'une anode cuite :

(a) image originale, (b) image traitée.

Le traitement d'image a été fait en utilisant un logiciel conçu spécialement à cet effet. Les deux couleurs, vert et jaune, représentent soit des fissures ou des pores développés dans l'anode cuite. La surface de la fissuration a été évaluée en mesurant la surface colorée. La largeur de la fissure a été calculée (pour la fissure indiquée en vert) en traçant des segments verticaux le long de la longueur de la fissuration (voir la figure 6.1-(b)).

6.2.1.2 Analyse surfacique d'une fissure verticale

L'inspection d'une anode cuite présentant une fissure verticale est illustrée sur l'image de la figure 6.2-(a). L'analyse d'image permet d'évaluer quantitativement la fissure donnant sa surface indiquée par la couleur bleu à la figure 6.2-(b). Les dimensions de l'échantillon analysé est de 55 mm × 50 mm.



(a)

(b)

Figure 6.2 : Image représentant une fissure verticale dans une anode cuite : (a) image originale (b) image traitée.

6.2.2 Investigation de la fissuration par une campagne de mesure

Une campagne de mesure a été réalisée à l'usine d'anode. Elle consiste à révéler les différents paramètres influençant la qualité des anodes en général et à comprendre le phénomène de fissuration en particulier. Quatre vibro-compacteurs ont été utilisés et pour chacun, six anodes ont été sélectionnées (ce qui donne un total de vingt-quatre (24) anodes). Les anodes sont enfournées dans différentes alvéoles du four. Les anodes de tests passent par plusieurs étapes pour arriver à la caractérisation finale. Chacune de ces étapes sera expliquée séparément. Les anodes de tests qui font l'objet de cette étude sont préparées par l'utilisation de différents types et compositions de matières premières (coke, mégot et brai) et différents paramètres de préparation (pression de compaction et temps de compaction). Le tableau 6.1 regroupe ces différents paramètres de fabrication.

Tableau 6.1 : Différents paramètres de fabrication des anodes de tests

Anode	Coke	Mégot	Brai	Vibro	Pression (psi)	Temps – vib (s)	Rang de cuisson
9	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv s	2
10	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv s	3
11	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv s	1
12	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv s	1
13	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv s	3
14	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv s	2
15	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv s	1
16	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv s	2
17	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv s	3
18	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv s	1
19	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv s	3
20	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv s	2
21	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv + 7 s	3
22	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv + 7 s	2
23	Mix	M1+10%	Brai 1	A	P1	Tv + 7 s	1
24	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv + 7 s	1
25	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv + 7 s	3
26	Un coke	M1	Brai 2	B	P1+5 Psi	Tv + 7 s	2
27	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv + 7 s	1
28	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv + 7 s	3
29	Mix	M1+10%	Brai 1	C	P1+20 Psi	Tv + 7 s	2
30	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv + 7 s	3
31	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv + 7 s	1
32	Un coke	M1+10%	Brai 2	D	P1+10 Psi	Tv + 7 s	2

6.2.2.1 Classification et notification des anodes

Pour faciliter la manipulation des anodes testées à différentes étapes de cette étude, un numéro a été attribué à chaque anode, variant de 09 à 24. Le tableau 6.2 regroupe cette classification. Les anodes sont enfournées dans un four de trois rangs et six positions selon la répartition indiquée par le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Positions des anodes dans les deux alvéoles.

	Alvéole 1 (anodes vibrées à T_v s)						Alvéole 6 (anodes vibrées à T_v+7 s)					
Positions	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Rang 1	11	D*	12	15	D*	18	23	D*	24	27	D*	31
Rang 2	D*	09	14	16	20	D*	D*	22	26	29	32	D*
Rang 3	10	D*	14	17	D*	19	21	D*	25	28	D*	30

*Remarque : Les anodes indiquées par la lettre (D) sont celles placées dans les deux alvéoles pour compléter les paquets des anodes de tests.

6.2.2.2 Inspection visuelle des anodes

À la sortie du four de cuisson, les anodes ont été inspectées visuellement pour localiser les différents types des fissures développées. Cette étape est considérée comme critique (de distinguer entre la bonne et la mauvaise anode) dans laquelle une décision est prise pour éliminer les anodes qui comportent plusieurs fissures. Mais, cela reste insuffisant étant donné qu'elle se base seulement sur l'état surfacique de l'anode, et cette dernière pourrait contenir d'autres fissures internes qui ne sont pas visibles.

6.2.2.3 Carottage des anodes

Après la cuisson, les anodes ont été destinées au carottage à vingt-cinq (25) carottes par anode. Elles étaient distribuées sur toute la surface de l'anode et prenaient la hauteur complète de celle-ci (bas-haut). La figure 6.3 illustre cette distribution.

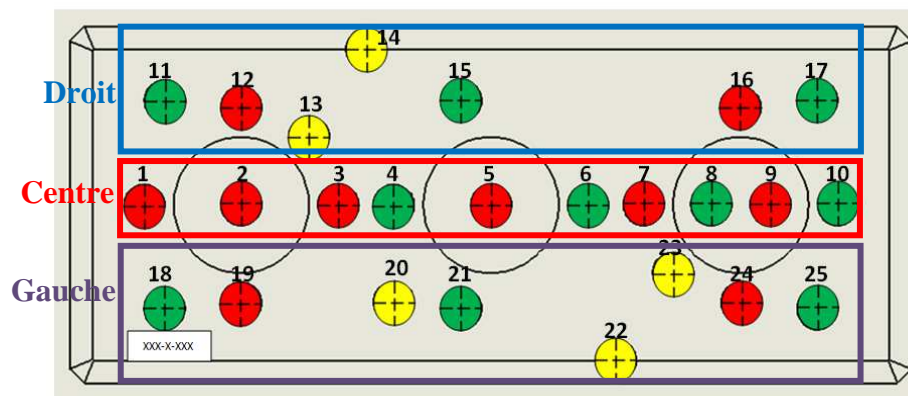


Figure 6.3 : Distribution des vingt-cinq (25) carottes sur la surface d'une anode.

6.2.2.4 Inspection visuelle des carottes

La caractérisation des fissures présentes dans les anodes a été réalisée par l'inspection visuelle des carottes. Les fissures sont classées selon plusieurs critères.

Classification de la fissuration selon des zones

Dans cette situation, l'inspection des carottes a été divisée en trois zones (I, II, III) telles que la zone I représente la partie inférieure à partir du bas de la carotte, le milieu est indiqué par la zone II, puis le reste représente la zone III, c'est la partie supérieure de la carotte (figure 6.4).

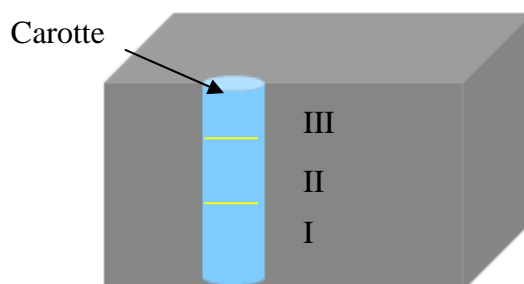


Figure 6.4 : Classification de la fissuration selon des zones.

Classification de la fissuration selon leurs types

Les fissures peuvent également être classées aussi selon leur type, à savoir : horizontale, verticale et inclinée. Cela par rapport à la hauteur de l'anode. La figure 6.5 illustre la situation.

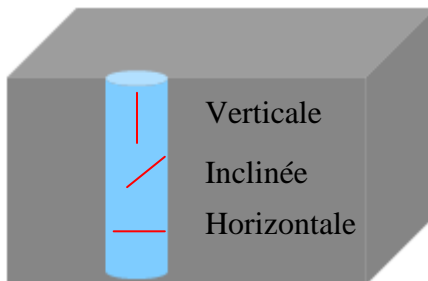


Figure 6.5 : Classification de la fissuration selon leurs types (horizontale, verticale, inclinée).

Cette technique donne la possibilité de connaître le type de fissuration qui est le plus prononcé dans les anodes de tests.

Classification de la fissuration selon des parties des anodes

Les vingt-cinq (25) carottes sont distribuées presque sur toute la surface de l'anode. Selon leurs localisations, l'anode a été divisée en trois parties, chaque partie comporte certaines carottes. La partie droite comporte les carottes : 11-12-13-14-15-16-17, la partie centrale : 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10, puis les carottes 18-19-20-21-22-23-24-25 se trouvant dans la partie gauche de l'anode (où se trouve le numéro d'anode). Cette classification est illustrée par la figure 6.3.

6.2.2.5 Calcul de la densité de fissuration

La densité de fissuration est un paramètre calculé à partir des données de l'inspection. Elle permet de faire une comparaison entre les carottes. L'évaluation a été faite en divisant le nombre de fissures par la surface correspondante en dm^2 .

6.2.2.6 Mesure de la densité apparente et de la résistivité électrique

La densité apparente a été évaluée par la mesure des dimensions des carottes ainsi que leurs poids, et la résistivité électrique a été mesurée par le passage d'un courant électrique à travers la carotte. Les deux méthodes de mesure sont bien expliquées dans le chapitre 3 (section : 3.2.1).

6.3 Résultats et discussion

Dans cette partie, les résultats sont divisés en deux sections. La première section est destinée à la caractérisation du problème de la fissuration, et ce par l'analyse d'image de certaines d'anodes industrielles. La deuxième section est dédiée aux résultats de la campagne de mesure. L'étude comporte la caractérisation du problème de fissuration par l'inspection visuelle de la surface des anodes cuites, suivie par l'investigation du problème de la fissuration sur des carottes.

6.3.1 Évaluation de la fissuration par l'analyse d'image

L'analyse d'image a été utilisée pour déterminer et quantifier la surface de la fissuration et la variation de sa largeur sur la longueur pour deux types de fissures

(horizontale et verticale). Le bleu et le jaune sur les images illustrées par la figure 6.1 et figure 6.2 indiquent les fissures de surface.

6.3.1.1 Évaluation de la surface d'une fissure horizontale

Le pourcentage de la surface fissurée (correspondant au cas d'une fissure horizontale montrée à la figure 6.1) présente sur l'échantillon d'anode cuite (rejetée) est illustré par la figure 6.6.

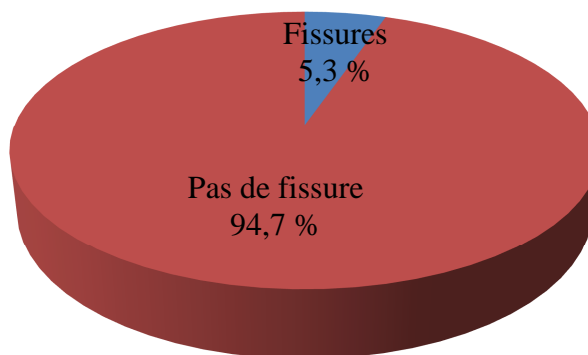


Figure 6.6 : Distribution de la surface d'une fissure d'un échantillon d'anode cuite.

La figure 6.6 montre la distribution en pourcentage de la surface de fissuration d'un échantillon d'anode industrielle cuite. La surface fissurée représente environ 5,3 % de la surface totale de l'échantillon analysée (150 mm x 50 mm).

6.3.1.2 Évaluation de la largeur d'une fissure horizontale

L'inspection visuelle d'une fissure horizontale d'une anode industrielle cuite montre que, d'un côté, ce genre de fissuration a une forme non régulière (changement de direction) et, d'un autre côté, la largeur varie sur la longueur. Il est également à noter que la largeur de la fissure change lorsque la direction de la fissure change (voir la figure 6.7).

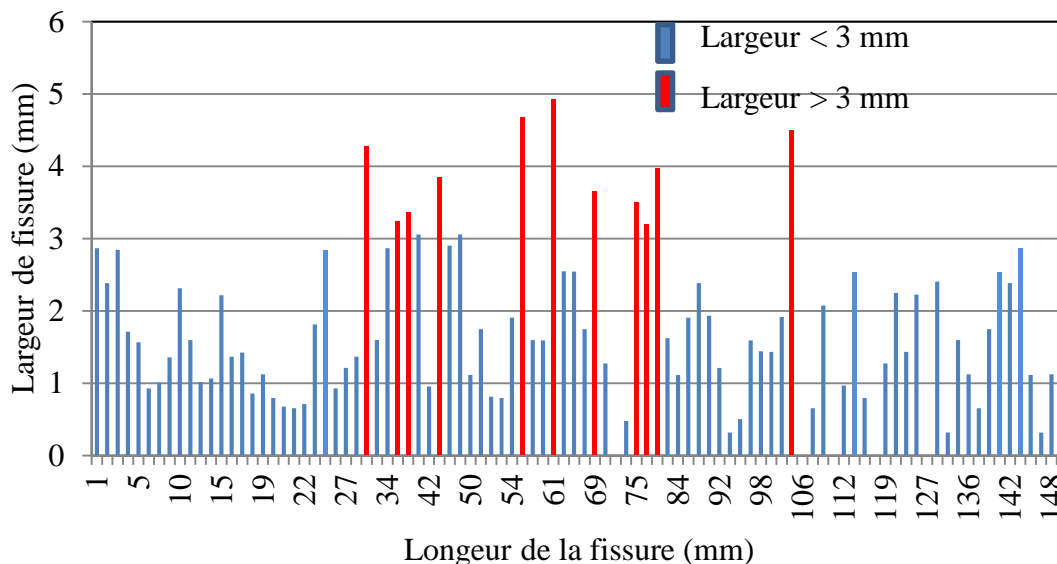


Figure 6.7 : Distribution de largeur relative d'une fissure horizontale le long de sa longueur, pics rouges : plus large, pics bleus : moins large.

La distribution de la largeur d'une fissure sur sa longueur permet de déterminer la position à laquelle la largeur est grande. Ainsi, les résultats montrent que la largeur est grande au milieu de la fissure (voir figure 6.7). Ceci signifie que la fissure commence à se former au milieu et se propage dans les deux directions (du centre vers les deux extrémités).

6.3.1.3 Influence de la distance entre la fissure et le bas de l'anode sur la largeur de fissure

La distance entre la fissure et le bas de l'anode a été mesurée pour treize (13) anodes industrielles cuites fissurées (voir l'illustration par un schéma à la figure 6.8)

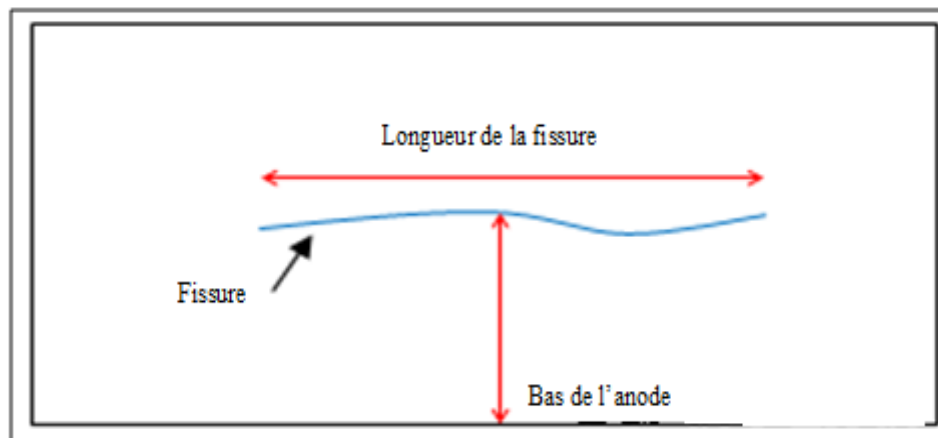


Figure 6.8 : Longueur de la fissure en fonction de sa distance au bas de l'anode.

Il est à noter d'après la figure 6.9 (qui illustre les résultats de la mesure obtenus) que la longueur de la fissuration est inférieure à 40 cm lorsque la fissure est localisée à une distance moins de 30 cm à partir du bas de l'anode. Cela pourrait être expliqué par l'existence des rainures dans cette région qui aident à libérer le stress provoquant ainsi la formation de la fissuration pendant le départ des volatils dans l'étape de cuisson. La figure 6.9 montre aussi que si la distance entre la fissure et le bas de l'anode dépasse 30 cm, la longueur de la fissure dépasse les 40 cm. Il n'y a pas de rainures dans cette région, donc la pression des volatils est plus importante. Par conséquent, la formation de la fissure est plus longue.

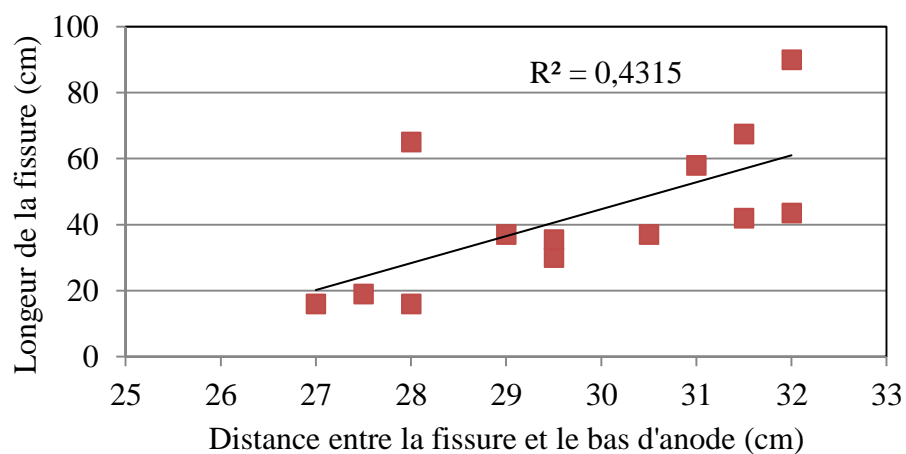


Figure 6.9 : Variation de la longueur des fissures et de la distance entre cette dernière et le bas de l'anode.

6.3.1.4 Évaluation de la surface d'une fissure verticale

La figure 6.10 montre la distribution en pourcentage de la surface d'une fissure verticale (figure 6.2) par rapport à la surface totale de l'échantillon analysé (50 mm x 55 mm).

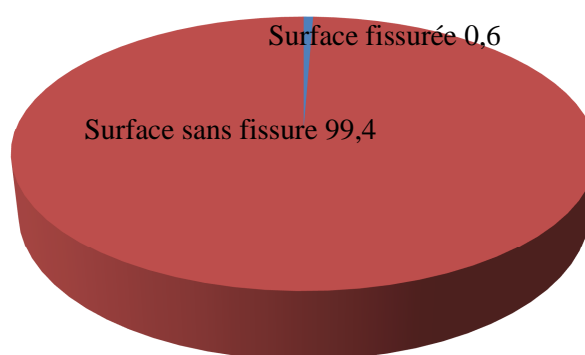


Figure 6.10 : Répartition d'une fissure verticale, sur la surface analysée d'une anode cuite.

Pour la fissure verticale (figure 6.2) de l'anode cuite rejetée, la surface fissurée représente seulement 0,6 % de la surface totale de l'échantillon analysée (55 mm x 50 mm) (voir figure 6.10). Cela signifie que le pourcentage de la surface couverte par la fissure verticale est moins que celle couverte par la fissure horizontale (5,3 %).

6.3.1.5 Évaluation de la largeur d'une fissure verticale

La distribution de la variation de la largeur d'une fissure verticale le long de sa longueur pour un échantillon d'une anode industrielle cuite est illustrée sur la figure 6.11.

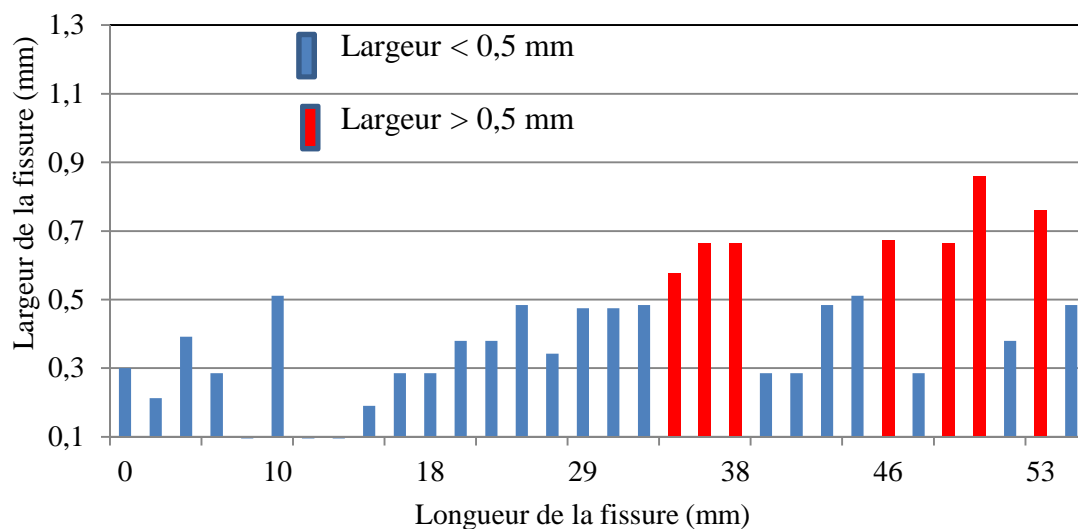


Figure 6.11 : Distribution de la largeur de la fissure verticale sur sa longueur, pics rouges représentent les maximums des largeurs et les bleus pour les plus faibles).

Selon la distribution, il est observé que la fissure verticale présente une largeur plus importante dans l'une de deux extrémités (voir figure 6.11). Par conséquent, il est possible que la fissure se propage dans une seule direction après sa création.

La largeur de la fissuration horizontale varie entre 0,3 mm et 4,9 mm tandis que celle de la fissure verticale varie entre 0,095 mm et 0,859 mm. La fissure horizontale est beaucoup plus large. Ceci pourrait indiquer que la probabilité de l'effet de compaction de l'anode pendant la production a un grand impact pour la formation des fissures. Les fissures horizontales sont plus dévastatrices à cause de leur impact durant l'électrolyse où elles résultent en augmentation de la résistivité électrique et par conséquent la consommation énergétiques.

6.3.2 Campagne de mesure

6.3.2.1 Caractérisation de la fissuration surfacique par l'inspection visuelle

Avant d'entamer la caractérisation générale des anodes par les différents tests, une étude d'évaluation de la qualité de ces anodes a été effectuée par l'inspection visuelle de la surface.

6.3.2.2 Fissuration surfacique

La figure 6.12 illustre les différents types des fissurations développées sur la surface des anodes de test. Les lignes représentées en vert sont des fissures verticales, et celles représentées en rouge sont des fissures horizontales.

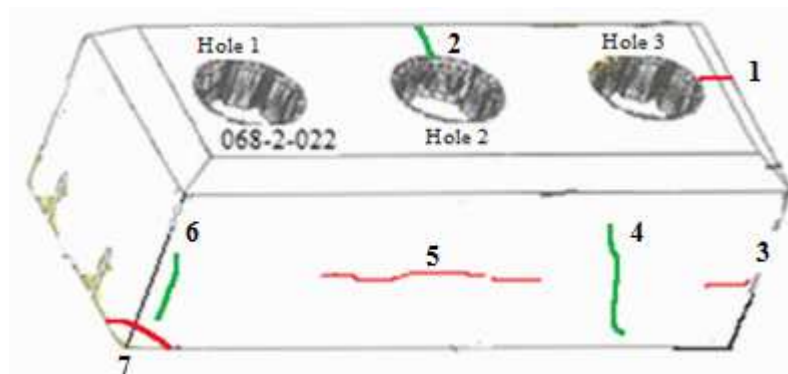


Figure 6.12: Différents types des fissures développées sur la surface des anodes de test.

La fissuration de type 1 se développe dans les bouchons d'extrémités. Par contre, celle qui apparaitre dans le bouchon central est noté 2. Le type 6 se développe, généralement, au niveau des coins et celles de 4 vers le milieu de l'anode alors que le 7 apparaitre généralement dans la partie inférieure des coins. Les fissures 3 et le 5, de type horizontal, se localisent au milieu et vers l'extrémité de l'anode, respectivement. Les fissures 3 et 5, qui se trouvent illustrées par la figure 6.12, causent beaucoup de problèmes pendant l'électrolyse, étant donné qu'elles entraînent l'augmentation de la résistivité électrique.

Concernant les anodes de test, les deux types (3 et 5) sont trouvés seulement dans des anodes enfournées dans le rang 1 (niveau supérieur de l'alvéole). Par contre, le type 2 se trouve localisé surtout dans les anodes enfournées dans le rang 3. Les autres types (1, 4, 6 et 7) se trouvent aléatoirement dans les différents rangs de l'alvéole.

Si on ne prend pas en considération le type de fissuration, mais seulement selon les vibro-compacteurs et le temps de vibration, la figure 6.13 illustre la distribution de fissuration en pourcentage pour les deux limites de temps de vibration utilisées.

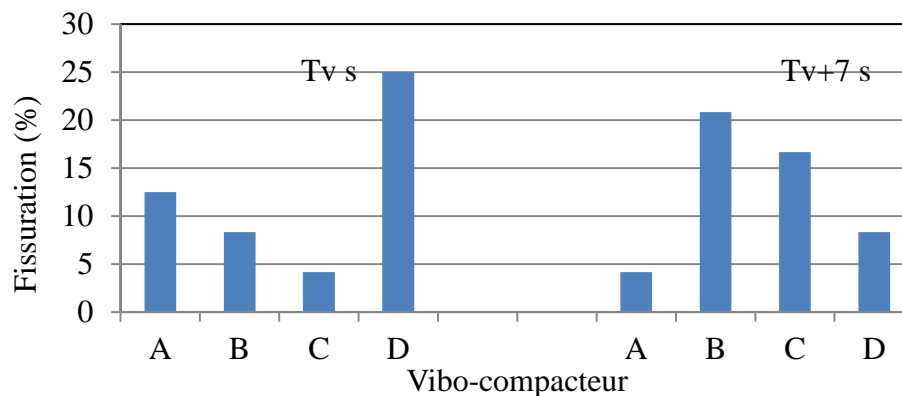


Figure 6.13 : Distribution de la fissuration selon les vibro-compacteurs et pour les deux limites du temps de vibration.

Ici, le pourcentage représente le nombre des fissures trouvées dans les anodes de chaque vibro-compacteur et avec les différents temps de vibration par rapport au nombre total dans toutes les anodes.

Le plus faible pourcentage de fissuration a été constaté dans les anodes fabriquées par le vibro-compacteur C avec un temps de vibration de Tv s et celles fabriquées par le vibro-compacteur A avec Tv+7 s. Par contre, les anodes fabriquées par le vibro-compacteur D (avec Tv s) ont un pourcentage plus élevé. Les anodes fabriquées par les vibro-compacteurs A et D sont beaucoup plus fissurées à Tv s qu'à Tv+7 s. Tandis que les résultats sont inversés pour les vibro-compacteurs B et C. Les résultats sont également représentés en considérant seulement les vibro-compacteurs, tel qu'illustré sur la figure 6.14. Ici, le pourcentage représente le nombre des fissures trouvées dans les anodes de chaque vibro-compacteur (sans considéré temps de vibration) par rapport au nombre total dans toutes les anodes.

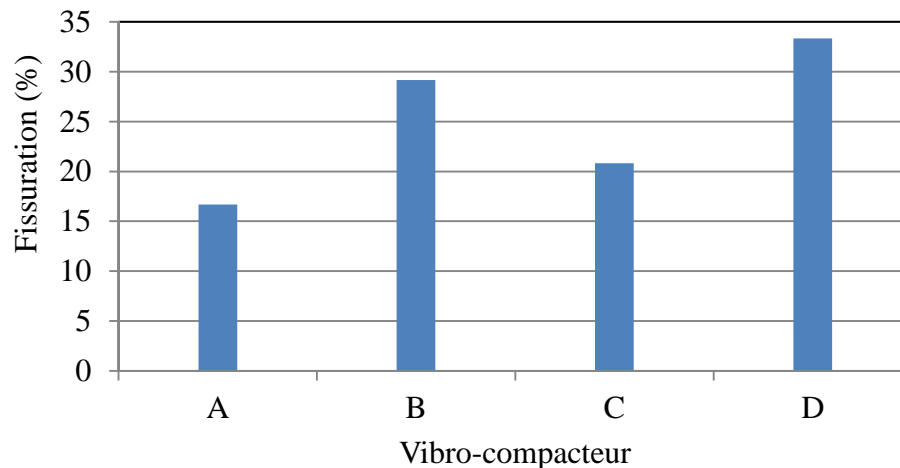


Figure 6.14 : Effet de vibro-compacteurs sur la fissuration superficielle des anodes de test.

La figure 6.14 montre que le pourcentage de la fissuration le plus élevé a été localisé dans les anodes fabriquées par le vibro-compacteur D. Par contre, le vibro-compacteur A donne des anodes avec une faible fissuration superficielle. Ces résultats représentent seulement le problème de la fissuration à la surface des anodes de test. Il est donc difficile de tirer des conclusions sur l'état et la qualité des anodes en se basant seulement sur l'inspection visuelle de la surface. Il est possible que l'inspection des carottes donne plus de détails sur la fissuration interne des anodes.

6.3.2.3 Bouchons cassés

Pendant l'opération de l'inspection visuelle des anodes de test, les bouchons cassés sont notés (un exemple d'un bouchon cassé est illustré par la figure 6.15). La distribution de ce problème a été faite selon les anodes fabriquées par chaque vibro-compacteur, ainsi que le temps de compaction. Le tableau 6.3 regroupe les résultats de cette inspection.



Figure 6.15: Bouchon cassé.

Généralement, dans l'industrie de fabrication des anodes pour la production d'aluminium, l'anode comporte trois ou quatre bouchons. Dans notre cas, on parle d'une anode avec trois bouchons localisés sur la surface supérieure de l'anode. Le bouchon qui se trouve dans le même côté que le numéro de l'anode est noté avec 1, le deuxième représente le bouchon central et celui qui se trouve à l'autre côté est noté 3.

Tableau 6.3 : Résultats de l'inspection des bouchons.

Temps de compaction	Tv s				Tv+7s			
Vibro-compacteur	A	B	C	D	A	B	C	D
Anode avec bouchon cassé		1	2	2			3	
Nombre des bouchons cassés		1	4	2			7	
Total	7				7			

Les résultats de l'inspection des bouchons sont donnés par le tableau 6.3. À un temps de compaction de Tv s, les résultats montrent que le problème des bouchons est réparti sur toutes les anodes fabriquées par les différents vibro-compacteurs à l'exception

des anodes de vibro-compacteur A. Par contre, à T_v+7 s, juste les bouchons des anodes de vibro-compacteur 3 sont cassés. Ceci est peut-être dû à l'utilisation d'une pression élevée lors de la formation des blocs d'anodes. Les problèmes liés aux bouchons cassés ont un impact considérable sur la distribution du courant à travers l'anode. Par conséquent, un problème de connexion peut exister entre l'anode et le métal [114,115] (ce problème de contact peut aussi apparaître entre la barre collectrice et la cathode dans l'électrolyse [116]). La présence des fissures ou bien des cassures dans cette section provoque une augmentation de la résistance électrique comparativement aux anodes de bonne qualité. Cela ajoute une résistivité additionnelle dans l'interface carbone-métal. Dans cette situation, si l'anode est insérée dans la cuve d'électrolyse, la résistivité électrique sera plus élevée. Ce qui entraîne, par conséquent, une consommation d'énergie supplémentaire. La distribution du pourcentage des bouchons cassés est illustrée sur la figure 6.16.

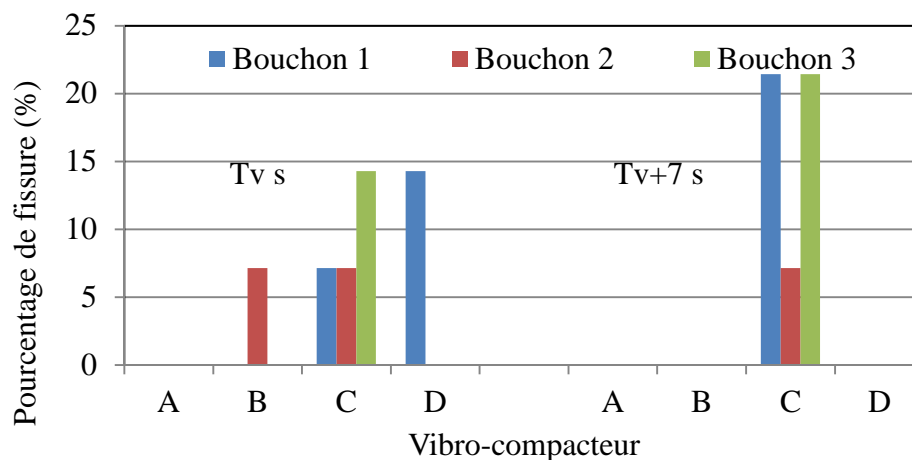


Figure 6.16 : Distribution du pourcentage des bouchons cassés.

Cette distribution montre que le problème se trouve dans les différents bouchons à T_v s et cela pour les trois vibro-compacteurs (B, C, D), tandis que les bouchons 1 et 3 sont

beaucoup plus cassés dans le cas de Tv+7 s. Les résultats montrent que, quel que soit le temps de vibration, les bouchons 1 et 3 sont les plus cassés. Cela pourrait être expliqué généralement par leur manipulation pendant le transport. Généralement, le vibro-compacteur C génère environ 78,6 % (11 de 14 bouchons cassés sont localisés dans les anodes du vibro-compacteur C), cela peut être causé par l'utilisation d'une pression élevée pendant la compaction.

6.3.3 Investigation de la fissuration interne

Toutes les carottes cuites sont caractérisées par l'inspection visuelle. Les résultats de la caractérisation ont été présentés selon plusieurs critères mentionnés précédemment.

Présentation des résultats statistiques de l'analyse avec le logiciel Statistica : Le logiciel Statistica a été utilisé pour analyser les données. La méthode permet de générer des graphes regroupés en classes avec un intervalle de confiance de 95 %. Ainsi, deux paramètres essentiels sont indiqués :

- Current effect F : Représente le nombre de Fisher, c'est le rapport entre la variance entre les groupes et la variance dans les groupes. Plus le F est élevé, plus il y a de la chance que le facteur testé ait un effet statistiquement significatif.
- Le facteur p : Erreur alpha, exprime l'effet de paramètre, généralement si $p < 0,05$ le paramètre a un effet significatif.

Lors de traitement des données par le logiciel Statistica, il est nécessaire de procéder à l'évaluation de la distribution de population. La figure 6.17 montre que la

densité de fissuration relative a une distribution normale. Une telle condition permet d'utiliser ANOVA comme technique d'analyse des données.

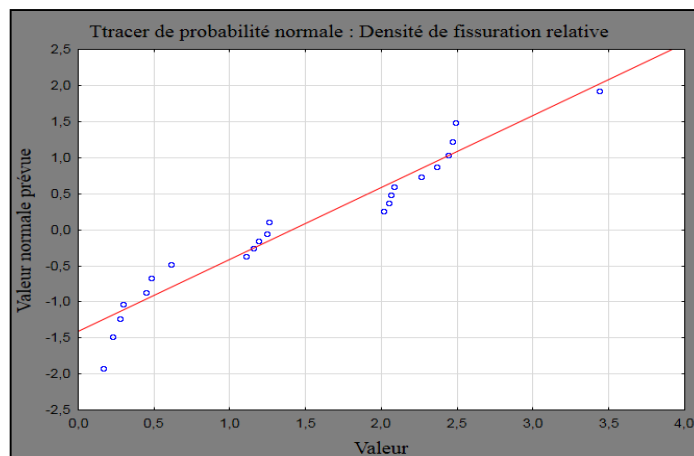


Figure 6.17 : Tracer de la probabilité normale pour la densité de fissuration relative.

Remarques :

- les résultats seront présentés sous forme de valeurs relatives calculées par rapport à leur valeur moyenne.
- la densité de fissuration c'est un paramètre positif. Certaines figures statistiques dans ce chapitre, présentent des variances négatives dus aux opérations statistiques. Cela signifie que la variation de la densité de fissuration dépasse l'écart entre la moyenne de celui-ci et le minimum possible.

6.3.3.1 Distribution de la densité de fissuration selon les parties de l'anode

Cette étude consiste à analyser la distribution de la densité de fissuration selon des parties (figure 6.3) pour toutes les anodes. Une densité de fissuration moyenne pour chaque localisation (gauche, centrale et droite) a été calculée à partir des valeurs de toutes les

carottes qui se trouvent dans la même partie. La figure 6.18 exprime cette distribution pour toutes les anodes cuites.

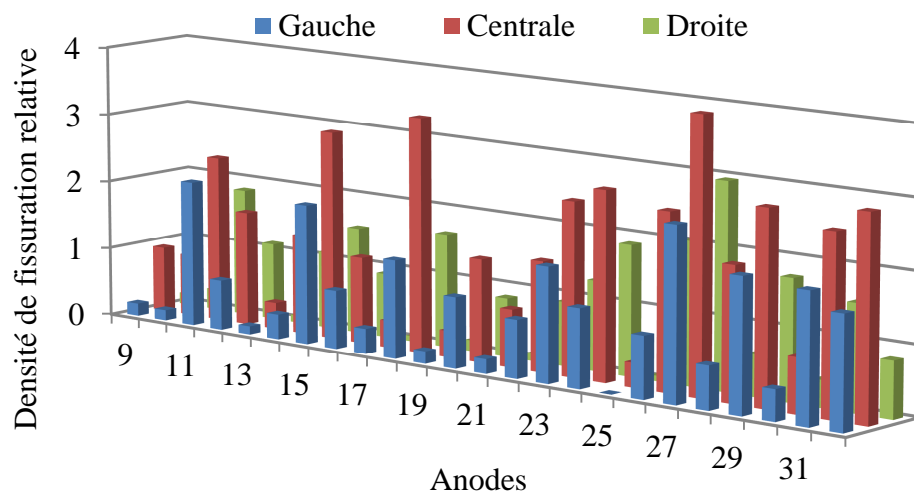


Figure 6.18 : Distribution de la densité de fissuration moyenne selon les parties de l'anode (vert : partie droite, rouge : partie centrale et bleu : partie gauche).

Les trois couleurs représentent la distribution de la densité de la fissuration sur les trois parties de chaque anode. Les pics en vert représentent la partie droite, celle du centre est donnée par la couleur rouge et la couleur bleue indique la partie gauche. La distribution montre que la densité de fissuration est plus élevée dans la partie centrale et ce, pour toutes les anodes (voir les pics rouges). Cela signifie que le problème de la fissuration se localise en particulier dans la partie centrale. Ce problème probablement causé par la surcompaction (surtout dans le cas d'une pression de compaction élevée), pendant la formation des bouchons de l'anode qui entraîne des contraintes dans le bloc et qui sont libérées pendant la première phase de cuisson (jusqu'à 200 °C). La libération du stress pendant cette étape entraîne une formation de la fissuration. Par conséquent, il donne une

densité de fissuration plus élevée. Par contre, les deux autres parties (droite et gauche) présentent des densités de fissuration plus ou moins proches (0,98 gauche et 1 pour la droite), mais plus faibles que celle de la partie centrale (1,8). Il y a, donc, moins de fissuration dans ces deux parties.

La densité de fissuration sur les différentes parties des anodes a été analysée sur l'ensemble des anodes et la figure 6.19 illustre la situation du point de vue de l'analyse statistique.

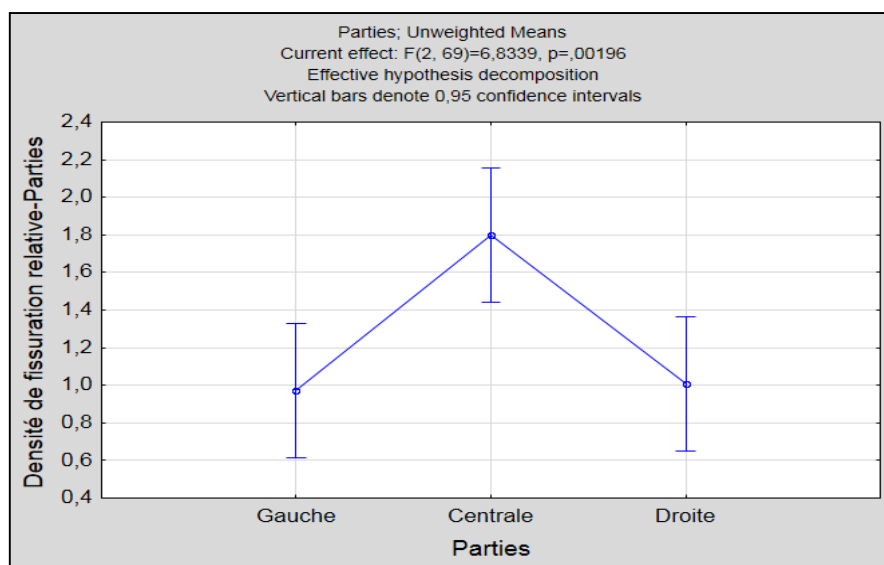


Figure 6.19 : Distribution globale de la densité de fissuration sur les trois parties de l'anode.

Cette distribution montre que la densité de fissuration de la partie centrale a statistiquement une différence significative par rapport aux autres parties (gauche et droite). Le milieu de l'anode représente une valeur moyenne plus élevée, cela explique que cette région soit plus fissurée.

6.3.3.2 Distribution de la densité de fissuration selon les zones

Une étude de distribution de la densité de fissuration selon les trois zones de l'anode a été réalisée. Les résultats sont illustrés à travers la figure 6.20. L'objectif est de visualiser la répartition de ce paramètre à travers les différents niveaux selon la hauteur de l'anode.

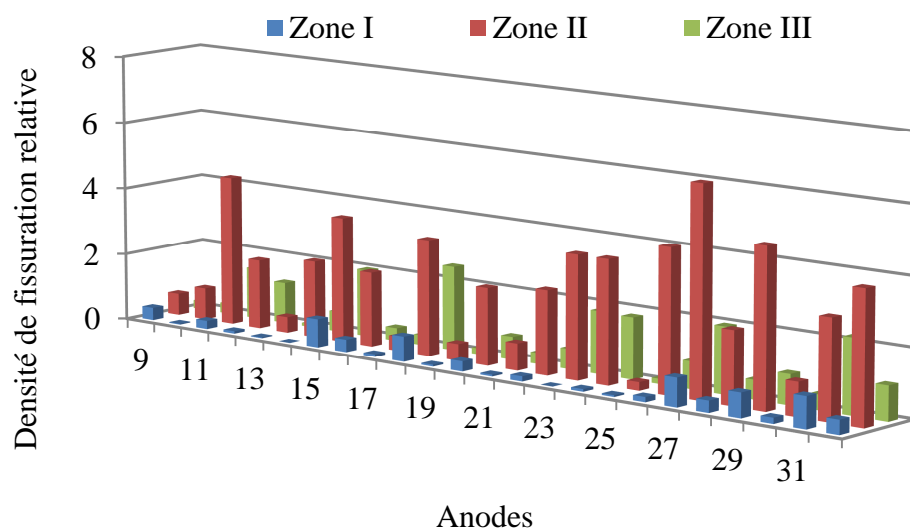


Figure 6.20 : Distribution de la densité de fissuration selon les trois zones de l'anode
(bleu : zone I (bas), rouge : zone II (milieu) et vert : zone III (haut)).

Sur la figure 6.20 les pics en bleu représentent la distribution de la densité de fissuration dans la zone I (en bas des anodes), les pics en rouge pour la zone II (le milieu de l'anode), tandis que la zone III (en haut de l'anode) est représentée par les pics verts. Il est clair que la zone II est caractérisée par une densité de fissuration plus élevée par rapport aux deux autres zones. Cela explique que cette région contient une quantité considérable de fissures (caractérisée par une densité élevée : 2,8). Par contre, la zone III (le niveau

supérieur de l'anode avec une densité de fissuration moins élevée) contient moins de fissures. Cette région comporte les bouchons, les cavités dans l'anode, qui peuvent être considérés comme des endroits d'évacuation de la pression pendant la deuxième phase de cuisson (200 °C-600 °C). Cela conduit à un état d'anode moins fissurée. La zone I qui représente le bas de l'anode reste la région la moins fissurée (densité de fissuration plus faible que celles des autres régions), probablement en raison de la présence de rainures. Sachant que ces rainures parcourent toute la longueur de l'anode, elles sont considérées comme des zones d'évacuation de la pression pendant la deuxième phase de cuisson où il y aura une partie du brai en état de dévolatilisation. Le fait de faciliter l'échappement des volatiles entraîne moins de fissures et par conséquent une densité de fissuration faible.

La figure 6.21 , exprime la distribution de la densité de fissuration selon des zones de l'anode. Cette distribution est obtenue par la visualisation globale de ce paramètre.

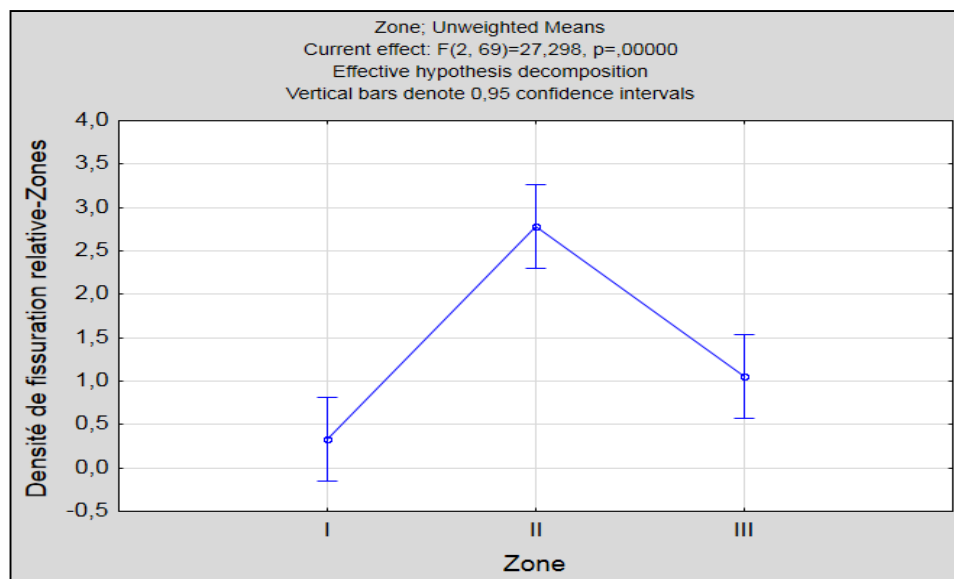


Figure 6.21 : Distribution de la densité de fissuration sur les trois zones de l'anode.

Les résultats montrent statistiquement qu'il y a une différence significative entre les zones, en particulier la zone II comparativement aux autres zones. La densité de fissuration relative moyenne dans le milieu de l'anode reste plus élevée que dans les autres régions, cela démontre que cette zone est caractérisée par une fissuration considérable.

6.3.3.3 Distribution de la densité de fissuration selon leur type

Les deux points précédents donnent une idée globale sur la distribution de la fissuration selon la position de l'échantillon dans l'anode. Cette section sera destinée à la caractérisation de la distribution de la densité de fissuration selon leurs types (verticale, horizontale ou inclinée par rapport à la hauteur de l'anode), voir la figure 6.22.

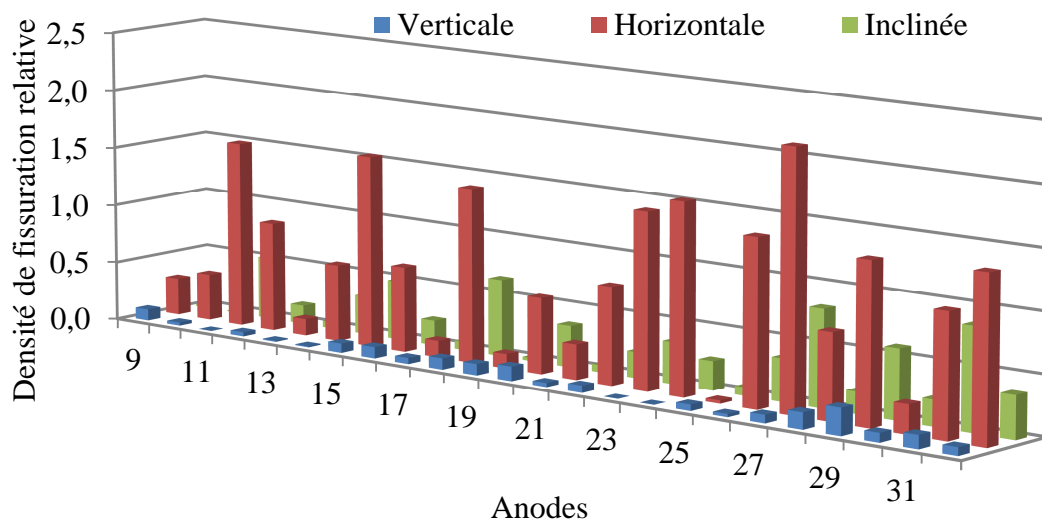


Figure 6.22 : Distribution de la densité de fissuration selon leurs types

(vert : fissure inclinée, rouge : fissure horizontale et bleu : fissure verticale).

L'inspection visuelle des carottes a révélé l'existence de trois types de fissuration dans les anodes en carbone. La figure 6.5 illustre ces types. La distribution de la densité de

la fissuration selon leur type est représentée sur la figure 6.22. Les pics en bleu présentent la répartition de fissures verticales, la fissuration horizontale se trouve indiquée par la couleur rouge et celle inclinée est donnée en vert. Dans toutes les anodes cuites, la fissuration verticale est presque négligeable devant les autres. Par contre, l'existence de celle inclinée est un peu plus prononcée, mais pas autant que le cas de la fissuration horizontale qui reste prédominante avec une densité de fissuration élevée. La densité de fissuration relative selon les types de fissuration a été analysée statistiquement (d'une manière globale). La figure 6.23 exprime la distribution moyenne de ce paramètre.

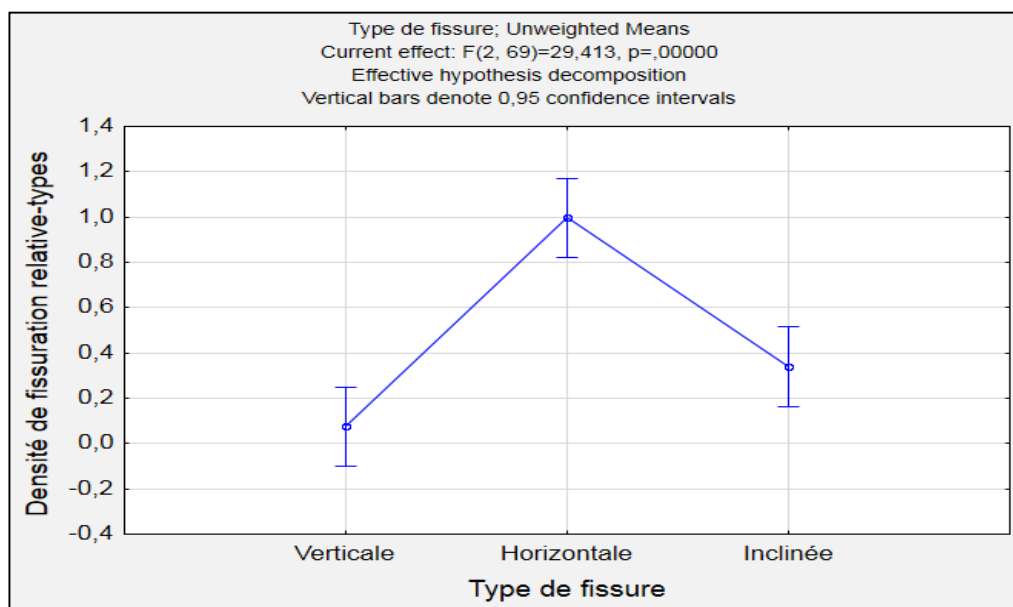


Figure 6.23 : Distribution moyenne de la densité de fissuration relative selon les types (verticale, horizontale et inclinée).

Selon la distribution de la densité de fissuration relative moyenne, le type horizontal est le prédominant, ayant statistiquement une différence significative par rapport aux autres types.

6.3.3.4 Distribution de la densité de fissuration moyenne

La densité de fissuration moyenne d'une anode est un paramètre calculé à partir des valeurs de toutes les carottes de l'anode concernée. Une faible valeur indique une meilleure qualité, tandis que la mauvaise qualité d'une anode peut être évaluée par une valeur élevée de la densité de fissuration. La figure 6.24 montre la répartition de ce paramètre pour toutes les anodes de tests.

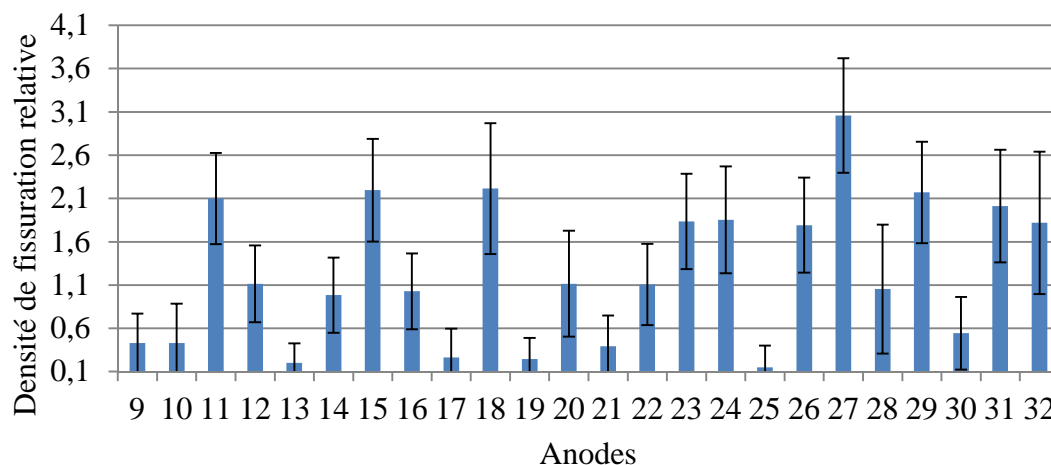


Figure 6.24 : Répartition de la densité de fissuration moyenne sur les différentes anodes de tests.

La répartition de la densité de fissuration moyenne des différentes anodes cuites est illustrée à travers la figure 6.24. Les résultats montrent que toutes les anodes ayant une densité de fissuration moyenne relative supérieure à l'unité ont été enfournées dans le rang 1 (cela sera discuté en détail plus tard dans la section 6.3.4.5), tandis que celles enfournées dans le rang 3 (niveau inférieur de l'alvéole) représentent des valeurs de la densité de fissuration moins que l'unité.

6.3.3.5 Distribution de la densité apparente moyenne

La densité apparente de chaque anode est représentée par la moyenne des densités de 25 carottes qui lui appartient. Elle permet de donner une idée globale sur l'état des anodes. Une faible valeur signifie une mauvaise qualité et une trop grande valeur peut conduire à la formation des fissures. La distribution de ce paramètre sur les vingt-quatre anodes cuites est représentée par la figure 6.25.

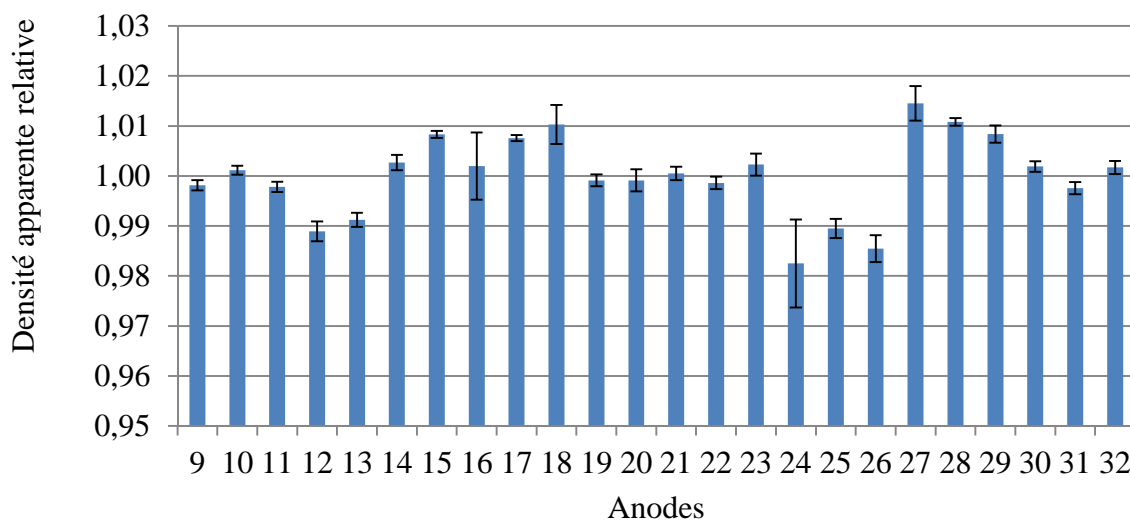


Figure 6.25 : Distribution de la densité apparente moyenne pour les 24 anodes cuites de tests.

Toutes les anodes ont des densités apparentes moyennes relatives plus que 0,986 à l'exception de deux anodes 24 et 26, toutes les anodes de vibro-compacteur C ont des densités supérieures à 1,005 sauf l'anode 16 qui a été vibrée à Tv s. La plus grande valeur de cette propriété a été constatée pour l'anode 27 avec une valeur de 1,014. Cette valeur élevée a été obtenue par l'utilisation d'une grande valeur de pression pendant la

compaction (tableau 6.1). Cette anode a été vibrée à T_v+7 s et possède la valeur de densité de fissuration la plus élevée qui est égale 2,436. Cela conduit à dire que la fabrication des anodes avec une grande densité apparente provoque des fissures par l'intermédiaire d'accumulation de stress (sous forme des contraintes) pendant la formation de l'anode. La libération de ces contraintes se fait pendant la première phase de cuisson. Dans les anodes denses, la libération des volatiles pendant la cuisson se fait avec une manière difficile, cela peut être considéré aussi comme une cause de fissuration. L'existence de plusieurs fissures dans cette anode conduit forcément à une résistivité électrique élevée.

6.3.3.6 Distribution de la résistivité électrique moyenne

La résistivité électrique de chaque anode est représentée par la moyenne des résistivités électriques de 25 carottes. Elle permet de juger l'état des anodes avant leurs utilisations dans l'électrolyse. La présence des fissures dans les anodes est indiquée par une valeur de résistivité très élevée.

La figure 6.26 représente la distribution de la résistivité électrique moyenne pour toutes les anodes cuites de tests.

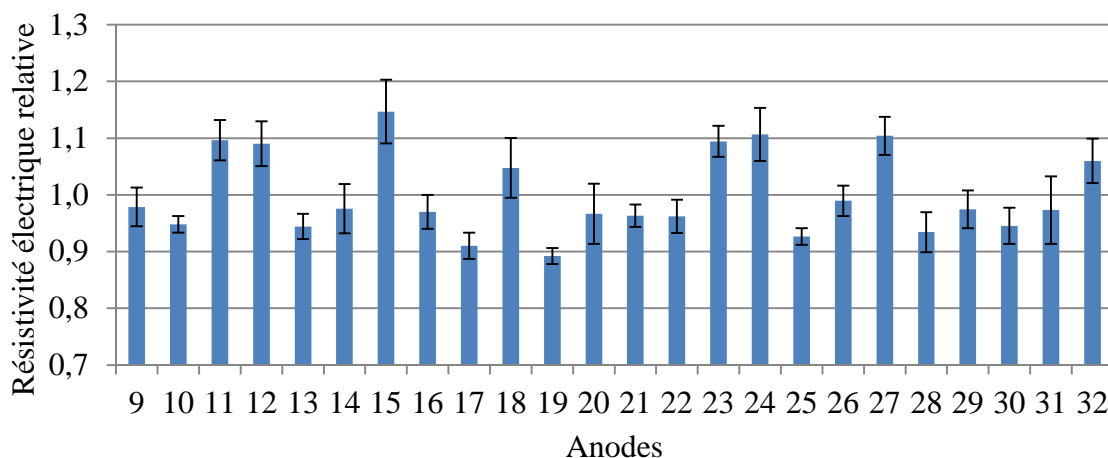


Figure 6.26 : Distribution de la résistivité électrique moyenne pour les 24 anodes cuites.

Cette répartition de la résistivité électrique moyenne permet de constater que cette propriété varie considérablement d'une anode à une autre. Elle montre aussi que certaines anodes ont la résistivité électrique relative supérieure à 1,054 (11, 12, 15, 18, 23, 24, 27, 31). Sans prendre en considération le temps de vibration et le numéro de vibro-compacteur, toutes ces anodes ont été enfournées dans le rang 1 et la plupart d'entre elles ont des densités des fissurations supérieures à 1,260. Cela peut être expliqué par l'existence d'une quantité énorme des fissures dans ces anodes, qui provoquent l'augmentation de la résistivité électrique. Ces anodes sont enfournées dans le rang 1 et elles ont été cuites d'une manière non uniforme du côté qui se trouve en contact avec l'anode de rang 2 et l'autre côté qui se trouve pas loin de l'extérieure avec un échange thermique plus important. Ces anodes ont été fabriquées à différentes conditions et avec des matières premières dont la composition est différente (les quantités des mégots et le type de coke).

Les autres anodes présentent des résistivités électriques allant de 0,901 à 0,991. Ces valeurs restent dans l'intervalle standard où leurs utilisations dans l'électrolyse ne posent pas des problèmes.

6.3.3.7 Corrélation de la fissuration avec la résistivité.

Une simple comparaison entre la résistivité électrique et la densité de fissuration révèle qu'il y a une relation avec une tendance linéaire entre les deux paramètres ($R^2=0,58$). La présence d'une grande quantité de fissuration d'une anode conduite automatiquement à l'augmentation de la résistivité électrique et cela explique bien la réalité. La présence des fissures dans les anodes est considérée comme une discontinuité dans le matériau. Cela représente une barrière au passage du courant électrique. Par la suite, une augmentation de la consommation en énergie. La figure 6.27 représente la variation de la densité de fissuration relative en fonction de la résistivité relative pour toutes les anodes de tests.

Cependant, la figure 6.27 indique que pour une même densité de défauts, plusieurs intervalles de résultats de résistivité peuvent être obtenus. Dès que la densité de défaut atteint un autre seuil, le même patron apparaît (voir les régions encadrées). Ce qui veut dire que la disposition des défauts est prédominant et qu'à partir d'une certaine densité de défaut, le résultat de résistivité change dû à la configuration de la carotte de carbone qui est un échantillon de dimension limitée. Il y a aussi l'impact d'autre défaut comme les pores de coke fermés (inaccessibles), les pores ouverts non rempli, etc.

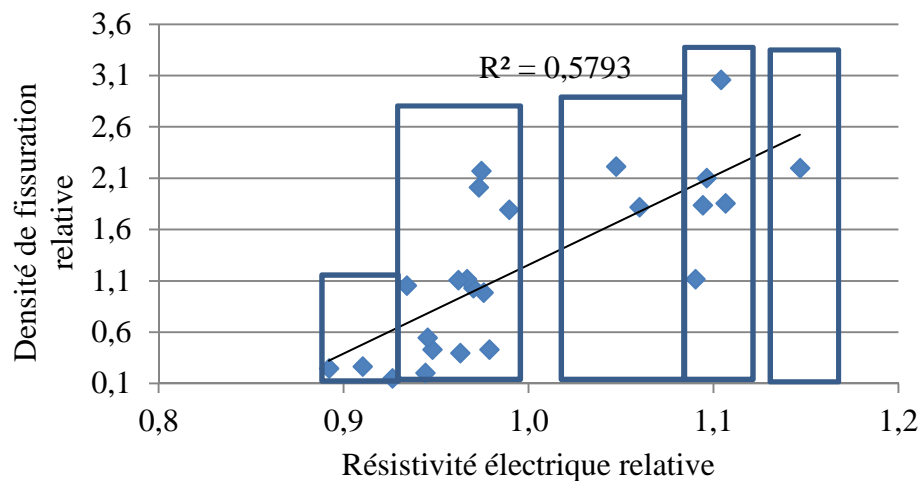


Figure 6.27 : Variation de la densité de fissuration relative en fonction de la résistivité relative pour toutes les anodes de tests.

Il est à noter d'après la figure 6.27 que l'existence des fissures dans les anodes cuites augmente considérablement la résistivité électrique. Généralement, pour les anodes présentant des résistivités faibles, la densité de fissuration devrait être faible aussi. Cela est bien démontré avec les quatre premières anodes illustrées sur la figure 6.27. Par contre, dès que la résistivité électrique augmente, la valeur de la densité de fissuration est élevée.

D'une manière générale, une anode avec une densité apparente élevée peut avoir une densité de fissuration élevée aussi. Cette situation se trouve pour le cas de l'anode 27, qui représente la densité apparente la plus élevée due à l'utilisation d'une grande pression. Cela augmente les stress dans le bloc d'anode pendant la cuisson (sous l'effet de dégagement des volatils), qui peut provoquer des fissures. Cela entraîne une résistivité électrique également élevée. Par contre, lorsqu'une anode présente une densité apparente faible, la résistivité électrique dans ce cas sera élevée. Cela peut être à cause de la présence d'une grande porosité développée à cause de la matière première ou par la dévolatilisation

pendant la cuisson. Cela n'est pas forcément dû au fait qu'elle est en état fissuré. Cette situation est bien expliquée avec l'anode 12 pour laquelle la densité apparente et la densité de fissuration sont relativement faibles alors que sa résistivité électrique reste élevée. Cela pourrait être expliqué par la présence d'une grande porosité.

6.3.4 Effet de différents paramètres sur le problème de la fissuration

6.3.4.1 Effet des mégots sur le problème de la fissuration

La matière première est considérée comme l'un des facteurs principaux agissant sur la qualité finale des anodes. Son influence sur la densité de fissuration a été étudiée par l'intermédiaire des mégots. Deux pourcentages de ce dernier ont été utilisés lors de la préparation des anodes (tableau 6.1) : une M1 et l'autre avec 10 % des mégots en plus. Les résultats sont illustrés à travers la figure 6.28.

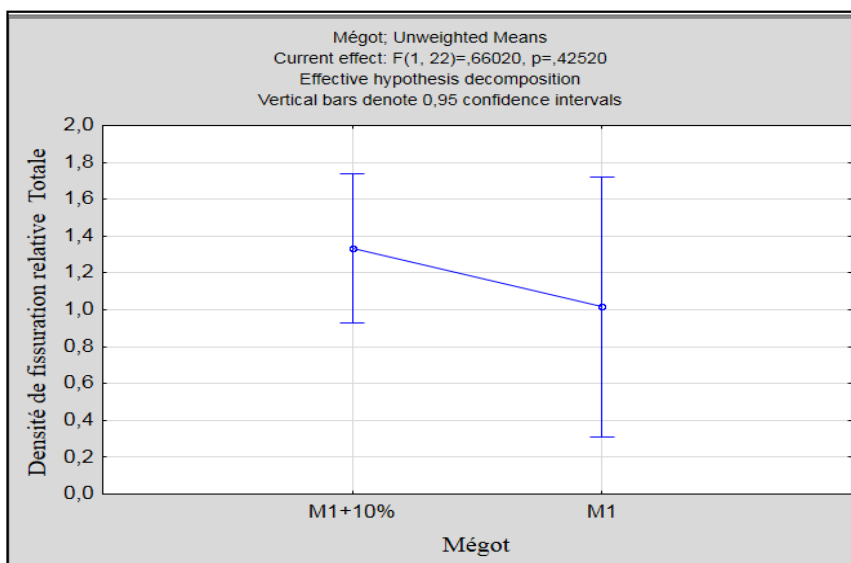


Figure 6.28 : Effet des mégots sur la densité de fissuration relative.

L'écart-type est plus élevé pour M1 à cause de moins d'anodes utilisées par rapport à M1+10 % pour l'analyse. La distribution statistique de la densité de fissuration pour les deux pourcentages montre qu'il y a une différence, qui reste faible et non significative, entre les deux limites. Cependant, si on considère la valeur moyenne, la densité de fissuration augmente d'environ 23 % lorsqu'on augmente la quantité des mégots de 10 %. Ces derniers sont durs et non poreux, cela n'aide pas le brai à pénétrer pour former des liens dans le bloc d'anode. Par conséquent, il rend le milieu favorable à la formation des fissures. Aussi, la différence entre les propriétés mécaniques des mégots du coke frais peut provoquer de la fissuration [41]. Donc son utilisation avec une quantité en excès peut affecter la qualité des anodes.

6.3.4.2 Effet du vibro-compacteur et le temps de vibration sur la densité de fissuration

Le problème de la fissuration des anodes en carbone après la cuisson peut être aussi causé par certains paramètres liés à la production des anodes crues. Dans cette campagne, le temps de vibration ainsi que quatre vibro-compacteurs (tableau 6.1) ont été pris en considération pour l'analyse des résultats.

L'effet des deux paramètres a été étudié dans cette section pour analyser leur influence sur la densité de fissuration relative. Deux temps de vibration ont été pris en considération: avec un temps de vibration T_v s et l'autre à 7 s de plus que T_v s. La figure 6.29 illustre la situation. Les résultats montrent que statistiquement, il y a une faible différence entre les vibro-compacteurs ainsi qu'entre les temps de vibration. Lorsque T_v s (figure 6.29 en bleu) est utilisée comme temps de vibration, la distribution des valeurs

moyennes indique que les vibro-compacteurs C et D donnent des anodes avec une densité de fissuration relative qui peut atteindre jusqu'à 1,2.

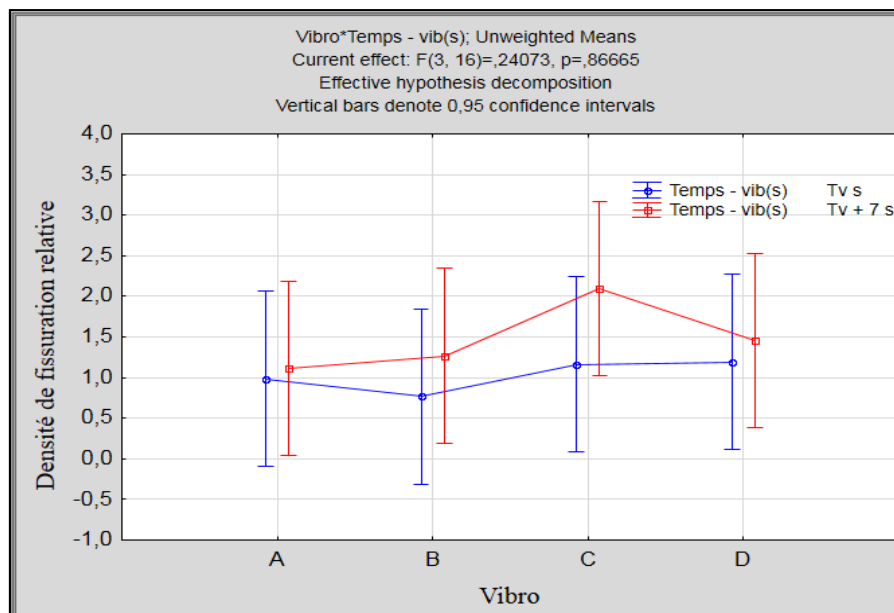


Figure 6.29 : Effet des vibro-compacteurs et le temps de vibration sur la fissuration.

Par contre, la densité de fissuration moyenne est au tour de 1 pour les vibro-compacteurs A et B. La signification de cette répartition indique que les vibro-compacteurs C et D génèrent des anodes avec plus de fissures. Cela peut être dû à la pression élevée utilisée pendant la compaction. Si le temps de vibration augmente de 7 s (figure 6.29 en rouge), le vibro-compacteur A indique une densité de fissuration relative moyenne faible (1,05), mais le vibro-compacteur C peut atteindre 1,63. Généralement, l'augmentation du temps de vibration de 7 s entraîne une augmentation de la densité de fissuration de 28 %, cette valeur peut aller jusqu'à 45 % pour le vibro-compacteur C. Cette dernière avait le plus de pression et que cette pression est plus dommageable avec un temps de vibration élevé qu'avec un temps plus court.

6.3.4.3 Effet du type de brai sur le problème de la fissuration

La fabrication des anodes de tests a été réalisée par l'utilisation de deux types de brai (tableau 6.1), dont l'effet sur le problème de fissuration a été étudié et les résultats obtenus illustrés sur la figure 6.30.

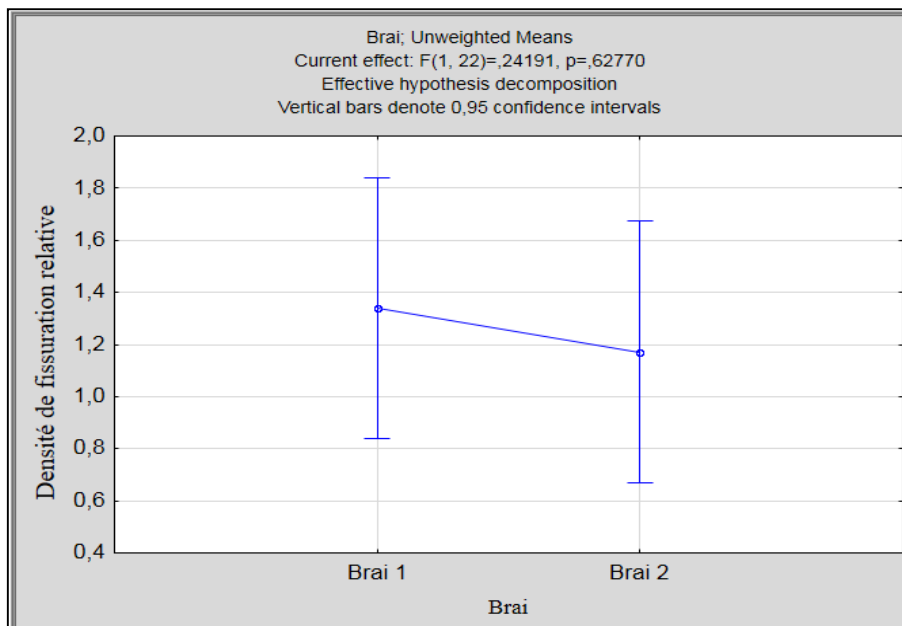


Figure 6.30 : Effet du type de brai sur la densité de fissuration relative.

Selon la valeur de P ($0,6277 > 0,05$), l'effet du brai n'est pas significatif statistiquement, mais si seules les valeurs moyennes sont prises en considération, les résultats montrent que l'effet du brai 1 est plus prononcé que celui du brai 2 avec une différence de 12,5 %. Cela peut être expliqué par la quantité de volatils contenue dans chaque brai étant donné que la quantité de toluène soluble contenue dans le brai 1 (70,7 %) est plus élevée que celle qui se trouve dans le brai 2 (69,7 %). En plus, la capacité de pénétration du brai dans le coke peut influencer aussi la quantité des fissures (si le brai

trouve une difficulté de se pénétrer, il reste à la surface des particules et sa dévolatilisation devient facile, cela peut provoquer la fissuration).

6.3.4.4 Effet de la pression sur la densité de fissuration

Plusieurs valeurs de pression ont été utilisées pour la fabrication des anodes de tests (tableau 6.1) : P1psi, P1+5 psi, P1+10 psi et P1+ 20 psi. L'effet de ce paramètre sur la densité de fissuration est illustré à la figure 6.31.

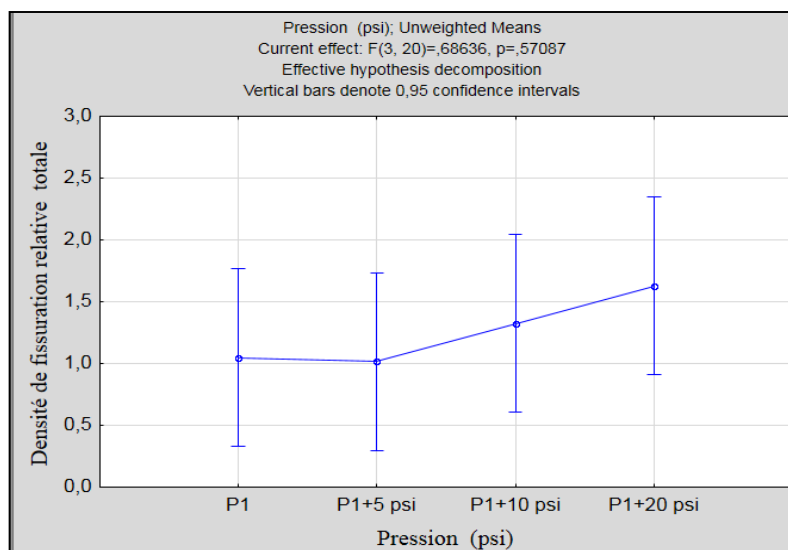


Figure 6.31 : Effet de pression sur la densité de fissuration.

La valeur moyenne de la densité de fissuration montre que l'augmentation de la pression de 5 psi par rapport à la valeur P1 n'a pas vraiment d'effet sur la fissuration; par contre, une augmentation de 10 psi et de 20 psi conduit à des augmentations de la densité de fissuration de l'ordre de 20 % et 35 %, respectivement. Cela peut être expliqué par la libération (pendant la première phase de cuisson : entre 20 °C et 200 °C) de quantité de stress accumulés pendant la formation du bloc d'anode qui est fonction de la pression utilisée. Beaucoup plus de pression (au-delà de la limite suggérée) provoque plus de stress

et par conséquent plus de fissures. Par contre, moins de pression que l'optimum de compaction donne une anode avec une faible matrice, dans cette situation, la propagation de la fissuration est facile. La variation de la densité apparente des anodes cuites est illustrée sur la figure 6.32. Les résultats montrent que l'augmentation de la pression entraîne une augmentation claire de la densité apparente (à l'exception de celle de P1+5 psi qui peut être à cause de la différence dans la recette). Cela confirme que l'utilisation d'une pression élevée peut augmenter la densité, mais cela peut aussi provoquer la fissuration (voir la figure 6.31).

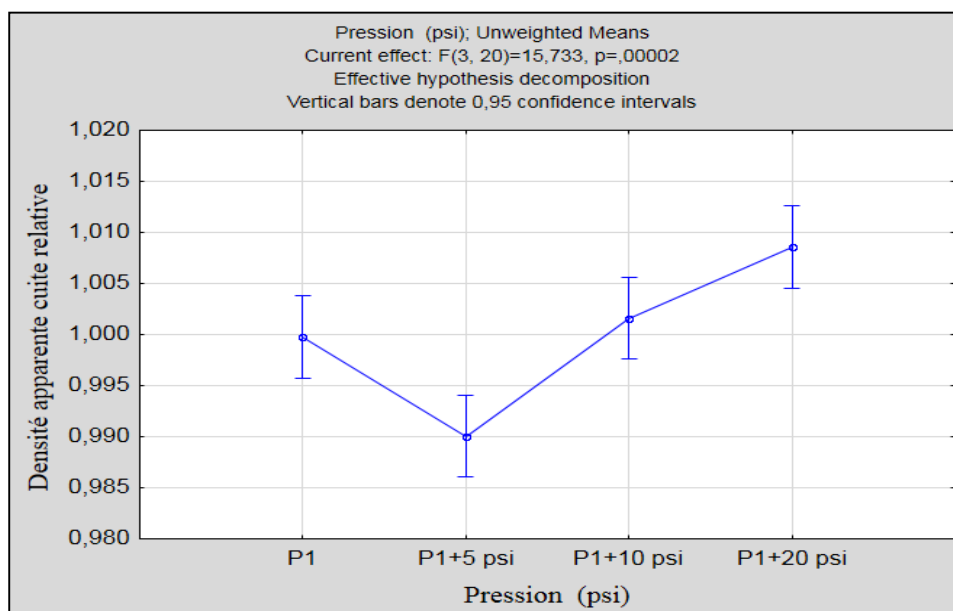


Figure 6.32 : Variation de la densité apparente cuite en fonction de la pression

6.3.4.5 Effet de l'emplacement des anodes dans le four sur la densité de fissuration

Pour connaître l'influence de l'emplacement des anodes dans l'alvéole sur la fissuration des anodes de chaque vibro-compacteur, les anodes du test ont été enfournées à différents rangs du four (voir le tableau 6.2) : le rang 1 : niveau supérieur, rang 2 : le milieu et le rang 3 : bas de l'alvéole. La figure 6.33 illustre la distribution de la densité de fissuration relative de chaque anode en fonction de leurs positions dans le four et ce, pour les différents temps de vibrations (T_v s et T_v+7 s).

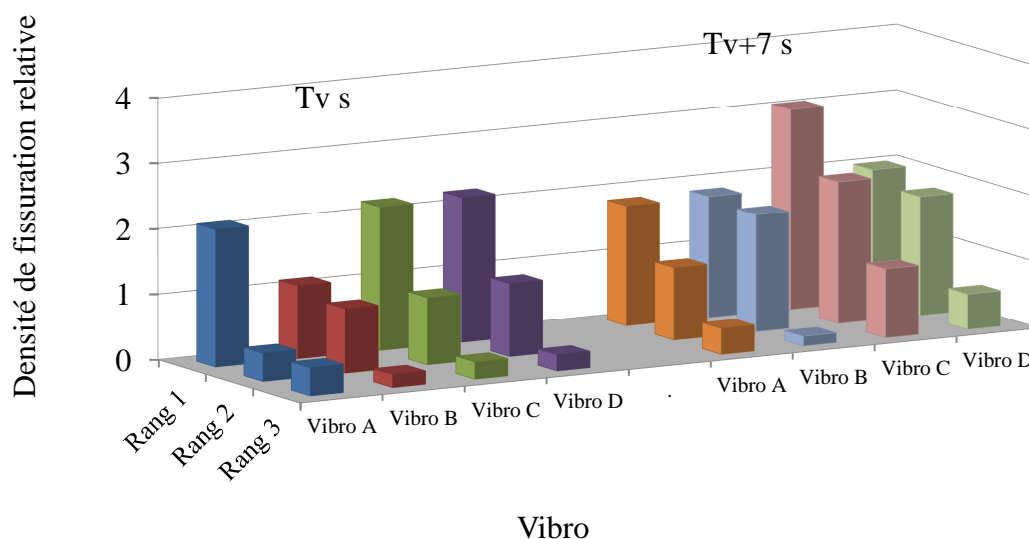


Figure 6.33 : Variation de la densité de fissuration relative aux différentes positions dans le four.

La distribution de la densité de fissuration relative a été divisée en deux groupes. Le premier groupe pour les anodes vibrées à T_v s et le deuxième pour celles vibrées à T_v+7 s. Une répartition non uniforme selon les différents rangs a été constatée, et les valeurs les

plus élevées sont repérées dans le rang 1. Néanmoins, la densité de fissuration diminue considérablement lorsque l'on se déplace du rang 1 vers le rang 2, puis elle devient très faible lorsque les anodes se trouvent dans le rang 3. Ces constatations ont été faites pour toutes les positions et pour les deux temps de vibrations. Cela signifie que les anodes enfournées dans le rang 1 sont plus fissurées que les autres anodes enfournées dans les deux autres rangs (2 et 3), et ce indépendamment du temps de compaction. Le temps de compaction augmente en générale la densité de fissuration mais ne change pas la correspondance entre les positions des anodes du four. Cependant, dans la cuisson, les gradients de température finale entre le haut et le bas des anodes du rang 1 et 3 sont semblables, ce qui confirme que la charge appliquée sur les anodes est la clé de la minimisation de la densité de fissuration des anodes à l'enfournement. Deux tonnes sont posées sur les anodes de rang 3, cela rend ces anodes biens entourées. Tandis que celles de rang 2 se trouvent au milieu avec une charge d'une tonne au-dessus. Contrairement aux anodes de rang 1 qui sont enfournées sans charge mécanique, cela peut être considéré comme une cause des fissures dans les anodes de ce niveau d'enfournement. Ces constatations ont été repérées pour les deux temps de vibrations.

La distribution de la densité de fissuration relative selon des rangs (par les statistiques) est représentée sur la figure 6.34. Cette distribution est pour différents vibro-compacteur.

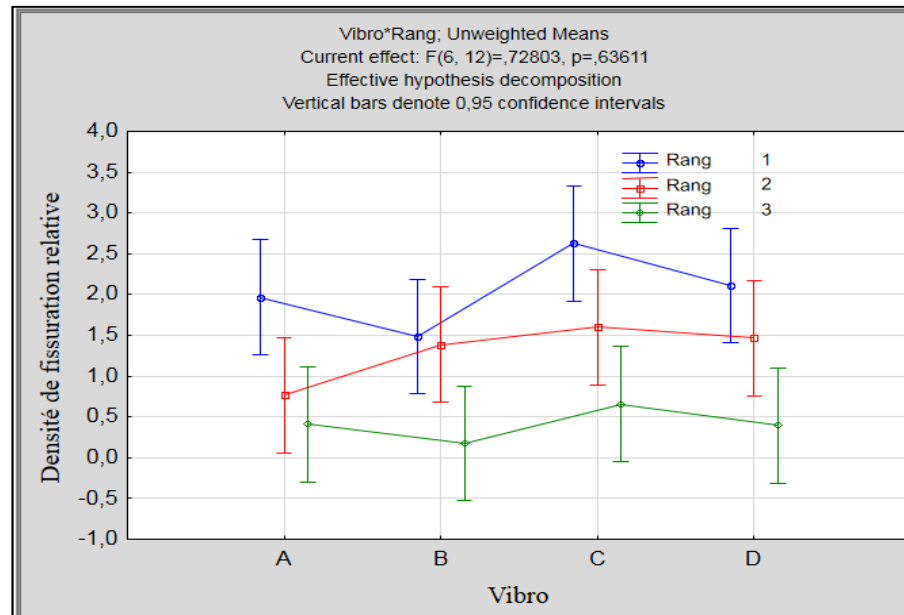


Figure 6.34 : Effet des rangs sur la densité de fissuration pour les 4 vibro-compacteurs.

La courbe bleue représente la variation de la densité de fissuration relative pour le rang 1, qui est statistiquement différent que le rang 3, mais cette différence reste moins prononcée avec le rang 2. La distribution moyenne de ce paramètre indique que les anodes de rang 1 présentent une densité de fissuration plus élevée que les autres rangs. Les résultats montrent aussi que la différence entre le rang 1 et le rang 3 est d'environ 80 %, tandis que ce pourcentage est de l'ordre 68 % entre le rang 1 et le rang 2.

6.3.5 Fissuration par d'autres paramètres

Généralement le problème de la fissuration est provoqué par les paramètres cités dans la section précédente. Mais d'autres paramètres et situations peuvent participer à la formation de la fissuration.

6.3.5.1 Fissuration par la présence des impuretés

La préparation des anodes au niveau industriel passe à travers plusieurs étapes. De plus, la contamination des anodes généralement vient de la matière première et des parties de l'anode recyclée. Cette contamination peut être due à l'utilisation de convoyeur pour le transport des différents matériaux jusqu'à l'alimentation des usines d'anode, au nettoyage insuffisant des mégots provenant des anodes d'électrolyse. Pendant l'analyse d'un échantillon (13 mm x 9 mm) qui vient d'une anode crue industrielle cuite au laboratoire à un taux de chauffage standard, l'inspection visuelle après la cuisson a indiqué la présence d'une impureté blanche (environ 2 mm de diamètre). Cette dernière est probablement une particule de bain d'électrolyse qui est constitué d'une forte concentration de sodium qui vient des mégots recyclés. La fissuration peut commencer de l'impureté due à la différence entre son expansion et celle de l'échantillon tout au long de la cuisson. Cela crée une contrainte mécanique qui peut produire une fissure pour se relaxer. La figure 6.35 montre clairement que l'impureté blanche entourée par un cercle rouge a provoqué des fissures dans une seule direction.



Figure 6.35 : Fissuration causée par la présence d'une impureté.

Dans une autre inspection des échantillons provenant des anodes cuites industriellement, d'autres formes d'impuretés (taches colorées, voir la figure 6.36) ont été constatées sur la surface de ces échantillons. Pendant le carottage de ces échantillons, il y avait aucune constatation concernant ces taches. Le stockage des échantillons pendant environ 2 mois a probablement provoqué leurs apparitions par la réaction avec l'humidité. La figure 6.36 montre la présence de ces impuretés sur la surface des carottes analysées



Figure 6.36 : Autre forme d'impureté peut causer le problème de la fissuration.

6.4 Conclusions

La caractérisation qualitative et quantitative des fissures (verticales et horizontales) des anodes en carbone pour l'industrie de l'aluminium a été réalisée. Les résultats montrent que la largeur de la fissure verticale est plus grande à une extrémité et la fissure se propage dans une seule direction. D'autre part, pour la fissure horizontale, la largeur maximale est située au milieu de la fissure, ce qui indique sa propagation dans les deux sens. Ces constatations restent valables dans tous les cas étudiés.

Une campagne de mesure au niveau industriel sur la qualité des anodes a été effectuée, les anodes de test ont été fabriquées par différentes matières premières et sous diverses conditions. L'analyse des résultats de cette campagne indique qu'il y a 3 types de fissures qui peuvent se développer dans les anodes denses: horizontales, verticales et inclinées. L'analyse de la distribution du problème de fissuration dans les anodes montre que le type horizontal est prédominant avec une localisation préférentielle au milieu de l'anode et dans la partie qui se trouve au-dessous des bouchons. L'effet de plusieurs paramètres sur le problème de la fissuration a été étudié. Au niveau de la matière première, l'utilisation de mégots en excès peut créer la fissuration. Dans l'étape de fabrication des anodes, les résultats montrent que l'augmentation du temps de vibration de 7 s entraîne une accentuation du développement des fissures. Un autre facteur influençant l'apparition des fissures est l'utilisation d'une pression élevée lors de la mise en forme du bloc d'anode pendant la compaction de la pâte. Dans l'étape de la cuisson, qui est une étape critique pour le problème de la fissuration, on peut citer le niveau de l'enfournement des anodes dans l'alvéole (rangs), qui reste le paramètre dont l'influence est la plus prononcée dans toute la chaîne de production.

Le problème de la fissuration peut être provoqué aussi par d'autres paramètres liés à l'opération de production des anodes. La présence des impuretés ayant un effet sur l'apparition des fissures surtout après la phase de cuisson.

Chapitre 7

Évaluation de la fissuration dans les anodes fabriquées à l'échelle pilote au laboratoire d'UQAC

7.1 Introduction

La fabrication des anodes au laboratoire sous différentes conditions d'opération a pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres de procédé sur la qualité des anodes. L'anode a la forme d'un parallélépipède rectangle avec un poids d'environ 10 kg. L'évaluation de la qualité de ces anodes a été faite par l'utilisation de plusieurs techniques. Toutes les anodes fabriquées sont caractérisées avant la cuisson par la détermination de certaines propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique et densité optique). La distribution de la résistivité électrique a été mesurée par l'utilisation d'un équipement fabriqué par la Chaire sur le carbone et ce, afin d'identifier les anomalies à l'intérieur de l'anode. La tomographie, une technique non destructive, a été employée pour évaluer les défauts internes. Pendant la cuisson, l'évolution de la résistivité électrique a été suivie, par une nouvelle technique conçue, spécialement, au laboratoire pour mener cette étude.

L'étape de dévolatilisation a été également identifiée. Certaines anodes ont été cuites à différents taux de chauffage (bas, moyen, élevé et un autre combiné) dans l'objectif de trouver les meilleures conditions de cuisson en vue de minimiser la

fissuration. D'autres anodes ont été fabriquées par l'utilisation de la même matière première et sous les mêmes conditions opératoires. Elles ont été, par la suite, cuites à différents niveaux de cuisson (avec le même temps de chauffage : moyen), et ce; pour identifier à quel niveau de cuisson la fissuration se développe. Après la cuisson, les anodes ont été récupérées pour être caractérisées à nouveau par les mêmes techniques utilisées précédemment. L'effet des paramètres du procédé de fabrication d'une anode crue a également été analysé. Cette partie propose d'évaluer l'impact du procédé de refroidissement, de la pression de compaction ainsi que du temps de vibration sur l'apparition de la fissuration. La même méthode a été utilisée pour analyser l'influence de certaines caractéristiques de la matière première, à savoir : le pourcentage du brai contenu dans la composition de l'anode, le pourcentage de mégots ainsi que la recette.

Remarque : Les résultats seront présentés sous forme de valeurs relatives calculées par rapport à leur valeur moyenne.

7.2 Travail expérimental

L'investigation du problème de la fissuration dans les anodes de laboratoire passe par plusieurs étapes, la fabrication des anodes et leur caractérisation à l'état cru, suivie par le procédé de cuisson et enfin, une autre caractérisation à l'état cuit.

7.2.1 Anodes fabriquées

Au total, 23 anodes ont été fabriquées sous différentes conditions et avec diverses matières premières, voir le tableau 7.1. Cela a permis d'analyser l'influence de certaines conditions sur la qualité des anodes fabriquées.

Tableau 7.1: Composition des anodes fabriquées

(avec l'utilisation des mêmes pourcentages des FD (poussier) et BMP (produits broyés)).

N°= Anode	Matières premières (%)				Temps de vibration
	Coke frais	Mégots	Rejets cuits	Rejets crus	
26	100	sans	0	0	élevé
27	100	sans	0	0	élevé
28	100	sans	0	0	élevé
29	100	sans	0	0	élevé
35	72,5	standard	0,5	2	élevé
37	72,5	standard	0,5	2	élevé
38	72,5	standard	0,5	2	élevé
41	72,5	standard	0,5	2	élevé
49	72,5	standard	0,5	2	bas
50	72,5	standard	0,5	2	bas
57	72,5	standard	0,5	2	bas
58	72,5	standard	0,5	2	bas
59	72,5	standard	0,5	2	bas
60	72,5	standard	0,5	2	bas
91 (refroidissement de l'anode crue : air forcé)	72,5	standard	0,5	2	élevé
96 (refroidissement de l'anode crue : Bain d'eau)	72,5	standard	0,5	2	élevé
99 (pression bas)	72,5	standard	0,5	2	élevé
101 (temps de vibration très élevée)	72,5	standard	0,5	2	élevé+12 s
102 (% brai faible)	72,5	standard	0,5	2	élevé
103 (% brai élevé)	72,5	standard	0,5	2	élevé
104 (% mégot élevé)	62,5	élevé	0,5	2	élevé
155 (recette modifiée- coke bas soufre)	72,5	standard	0,5	2	élevé
154 (standard-coke bas soufre)	72,5	standard	0,5	2	élevé

7.2.2 Caractérisation des anodes

L'étape de fabrication des anodes crues s'est terminée après leur refroidissement. Ensuite, toutes les anodes fabriquées ont été caractérisées à l'état cru par l'utilisation de plusieurs techniques qui sont déjà citées dans le chapitre 3 (matériels et techniques).

7.2.2.1 Mesure de la distribution de la résistivité électrique

La mesure de la résistivité électrique peut être réalisée en utilisant l'appareil développé au laboratoire qui comporte vingt-cinq (25) points de mesure (distribués sur cinq lignes) qui sont répartis sur la surface de l'anode, tel qu'illustré à la figure 7.1.

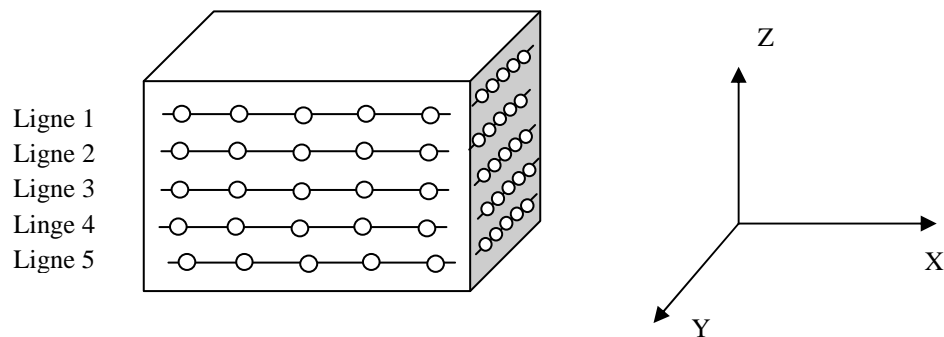


Figure 7.1 : Technique de mesure de distribution de la résistivité électrique pour une anode de laboratoire.

La détermination de la résistivité électrique se base sur la mesure de la différence de voltage entre les deux côtés de l'anode après avoir passé un faible courant électrique. Les résultats ont été présentés sous forme d'une image avec des couleurs. Le rouge pour les zones avec une résistivité élevée, le jaune pour les régions moyennement résistives et les zones avec une faible résistivité électrique ont été indiquées par la couleur bleu.

7.2.2.2 Mesure de la densité apparente

La détermination de cette propriété est basée sur les mesures des dimensions (par l'utilisation d'un pied à coulisse calibré) et du poids de l'anode. La densité apparente peut être évaluée en calculant le rapport entre le poids de l'anode et son volume.

7.2.2.3 Densité optique

La densité optique est une propriété qui permet d'évaluer la quantité de matière par rapport au vide dans les objets : elle est égale à -1000 dans le cas de l'air et est exprimée en HU (Hounsfield Unit). La détermination de cette propriété physique a été faite en utilisant la tomographie comme test non destructif. La technique permet de donner des informations en 3D à l'intérieur de l'anode. Un appareil du modèle Somatom Sensation 64 de l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS-ETE) a été utilisé pour l'investigation des défauts et des fissures dans les anodes fabriquées sous différentes conditions. Cette technique est utilisée pour la caractérisation de toutes les anodes fabriquées au laboratoire.

La figure 7.2 illustre un exemple d'évaluation des défauts en utilisant l'analyse tomographique. Le système de la tomographie permet de générer des images. La figure 7.2-(a) montre une image prise par la tomographie pour une anode crue dans laquelle, le cercle rouge indique un défaut (pore) dans l'anode. La figure 7.2-(b) indique la détection de ce même défaut en unité HU sur un graphique et elle représente l'analyse tomographique du rectangle jaune sur l'image de l'anode à la figure 7.2-(a). La présence des pores ou des microfissures étant présentés par de faibles densités optiques.

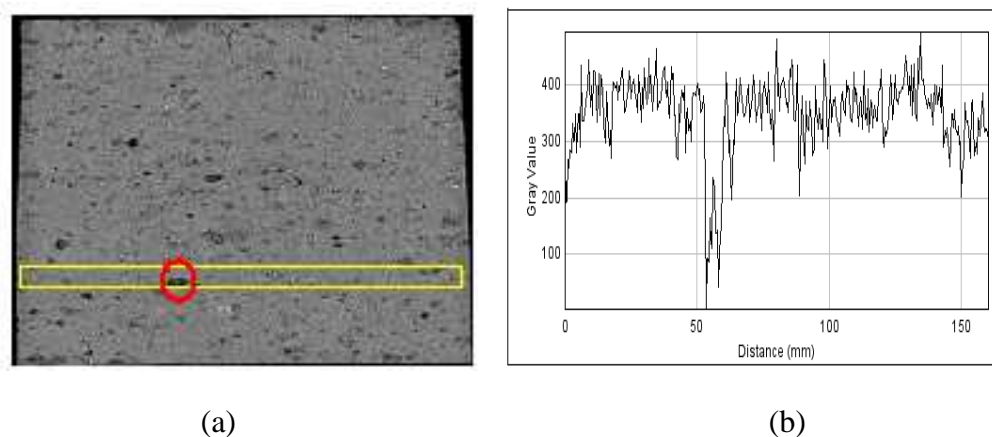


Figure 7.2 : Évaluation des défauts par la tomographie pour une anode crue : (a) Image prise par tomographie-anode crue, (b) Détection des défauts dans une anode crue.

7.2.2.4 Défauts internes

La détermination des anomalies dans les anodes en carbone peut être réalisée en utilisant un logiciel développé par la Chaire sur le carbone à l'aide de Matlab pour l'analyse des images tomographiques. Le traitement d'image permet de visualiser, grâce à une échelle des couleurs, les différents défauts provoqués pendant la fabrication des anodes. L'exploitation des données de la tomographie permet de rendre possible la recherche des défauts par la transformation des données brutes en des images traitées. Cette méthode a été utilisée pour estimer quantitativement les différentes anomalies dans des anodes crues et cuites par la détermination du pourcentage des défauts. Le logiciel permet de générer des images en 2D en plusieurs sections sur la longueur de l'anode. L'ensemble de ces images de 2D donne des informations pour le volume par une seule image qui juxtapose les multiples images qui constitue toute l'anode. Une échelle de couleur est adoptée pour bien visualiser les défauts. Un exemple de cette étude se trouve

illustré sur la figure 7.3. La couleur rouge indique les défauts (pores/fissures), tandis que les autres couleurs indiquent la matrice de l'anode (la partie solide).

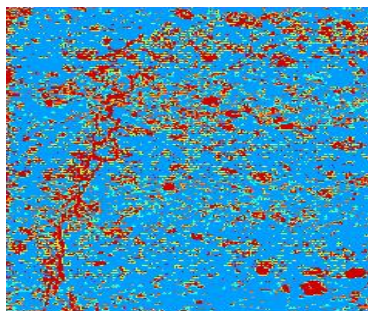


Figure 7.3 : Image générée par le logiciel de l'analyse tomographique.

7.2.2.5 Inspection visuelle

La qualité des anodes fabriquées au laboratoire peut être estimée rapidement en utilisant l'inspection visuelle. Cela ne permet pas d'évaluer définitivement la qualité des anodes, mais ce test donne une idée générale sur l'état surfacique des anodes. Cette évaluation peut être exprimée en calculant la densité de fissuration surfacique qui est égale au nombre de fissures par rapport à la surface correspondante.

7.2.3 Cuisson

L'opération de cuisson a été divisée en quatre parties. La première a consisté à faire cuire huit anodes (quatre fabriquées avec l'utilisation d'un certain pourcentage de mégots et les quatre autres sans mégots). Une anode de chaque type (avec mégots ou sans mégots) a été cuite avec un taux de chauffage parmi les quatre évalués (élevé, moyen, bas et combiné : élevé-bas-élevé). La même température finale de 1050 °C a été atteinte quel

que soit le taux de chauffage évalué. Cela a pour objectif d'évaluer l'effet du taux de chauffage sur le développement de la fissuration.

La deuxième partie consiste en la fabrication de six anodes ayant les mêmes matières premières (composition et quantité du brai) et les mêmes conditions opérationnelles (pression, temps de vibration). La cuisson de ces anodes a été faite en utilisant le même temps de chauffage, mais la cuisson a été arrêtée à différents niveaux (200, 300, 400, 600, 800 et 1050 °C). Cette étude a été réalisée dans le but d'identifier à quel niveau de cuisson le problème de la fissuration commence.

Dans la troisième partie qui comporte quatre anodes, les anodes crues ont été fabriquées avec les mêmes matières premières en utilisant différentes conditions opératoires (refroidissement par air forcé, refroidissement dans un bain d'eau, utilisation d'une pression de compactage faible et temps de vibration élevé. Ces quatre anodes ont été cuites avec le même temps de chauffage moyen. Ce travail évalue l'effet de ces conditions de procédés (la production de l'anode crue) sur le problème de fissuration.

Dans la dernière partie, l'investigation du problème de la fissuration dans quatre anodes permet d'observer l'impact de la matière première sur la qualité des anodes obtenues. Les conditions d'opération de fabrication et le taux de chauffage (moyen) sont les mêmes et, mais seulement le pourcentage de brai a été changé (un élevé et l'autre faible). Une anode est fabriquée en utilisant un pourcentage de mégots élevé et une autre avec une composition d'agrégat modifiée.

La cuisson des anodes a été réalisée dans un four de cuisson de type Pyradia à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC). Le tableau 7.2 regroupe les différentes

conditions de cuissons utilisées pour les 23 anodes de tests. Dans le four de cuisson, des conditions similaires à celles du four industriel ont été utilisées. Les anodes sont placées dans le four et sont entourées d'une couche de coke de garnissage. Un gaz inerte passe à travers le système afin de prévenir l'oxydation de l'anode.

Tableau 7.2 : Différentes expériences de cuisson réalisées.

Numéro de l'anode	Taux de chauffage utilisé (°C/h)	Température finale/ temps de maintien	Durée de fonctionnement relative
26	Élevé	1050 °C/8h	0,839
27	Moyen	1050 °C/8h	1,132
28	Bas	1050 °C/8h	1,657
29	Combiné : élevé-bas-élevé	1050 °C/8h	1,153
37	Élevé	1050 °C/8h	0,839
35	Moyen	1050 °C/8h	1,132
38	Bas	1050 °C/8h	1,657
41	Combiné : élevé-bas-élevé	1050 °C/8h	1,153
49	Moyen	200 °C/0h	0,188
50	Moyen	300 °C/0h	0,275
57	Moyen	400 °C/0h	0,363
58	Moyen	600 °C/0h	0,549
59	Moyen	800 °C/0h	0,743
60	Moyen	1050 °C/8h	1,132
91	Moyen	1050 °C/8h	1,132
96	Moyen	1050 °C/8h	1,132
99	Moyen	1050 °C/8h	1,132
101	Moyen	1050 °C/8h	1,132
102	Moyen	1050 °C/8h	1,132
103	Moyen	1050 °C/8h	1,132
104	Moyen	1050 °C/8h	1,132
154	Moyen	1050 °C/8h	1,132
155	Moyen	1050 °C/8h	1,132

L'évolution de la température dans le four a été programmée pour fournir la vitesse de chauffage désirée. Après le refroidissement des anodes cuites, les anodes ont été

recupérées et une inspection visuelle suivie d'une série d'analyses pour la détermination des propriétés physiques a été effectuée.

7.2.4 Mesure de l'évolution de la résistivité électrique pendant la cuisson

L'injection d'un courant électrique à travers le bloc d'anode est assurée par l'emplacement des plaques métalliques dans les deux côtés de l'anode. La mesure de la différence de voltage est réalisée par l'insertion de 10 sondes dans chaque côté en contact avec l'anode. L'anode a été placée avec le système de mesure de voltage, dans le four enveloppé de coke de garnissage. L'acquisition des données a été effectuée et elles ont été enregistrées sur un ordinateur. La technique a été expliquée dans le chapitre 3. La figure 7.4-(a) montre le montage complet de l'expérience avant d'introduire l'anode dans le four de cuisson.

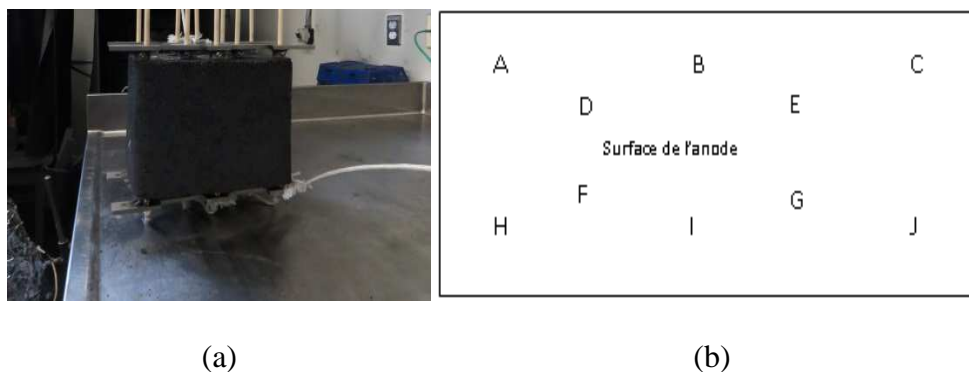


Figure 7.4 : Système de mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson. (a) montage complet, (b) points de mesures.

La figure 7.4-(b), représente un schéma explicatif de la distribution des points de mesure sur la surface de l'anode. Six points sont distribués sur les côtés de l'anode, trois points pour chaque côté (A, B, C, H, I, J), tandis que les quatre points qui restent sont

localisés au milieu de l'anode (D, E, F, G). La cuisson de chaque anode a été effectuée en utilisant un taux de chauffage spécifique (élevé, moyen, bas et combiné) et cela pour les anodes (35, 37, 38 et 41) fabriquées avec l'utilisation d'un certain pourcentage de mégots.

7.2.4.1 Caractérisation après la cuisson

Après la cuisson, les anodes ont été récupérées pour une nouvelle caractérisation. L'évaluation de la qualité des anodes cuites a été faite par l'utilisation des différentes techniques employées pour la caractérisation à l'état cru.

7.3 Résultats et discussion

Les résultats des travaux effectués dans le laboratoire sont divisés en deux parties. La première consiste à présenter les résultats de la caractérisation des anodes crues et cuites. Tandis que la deuxième partie est réservée aux résultats de la mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson. Les anodes fabriquées sont caractérisées à l'état cru et après la cuisson, par la détermination de certaines propriétés physiques (la résistivité électrique et la densité apparente) ainsi que par l'analyse tomographique (la densité optique et le pourcentage de défauts). La qualité des anodes fabriquées peut être estimée par la visualisation des images de la tomographie et celle de la distribution de la résistivité électrique. Le tableau 7.3 présente la méthodologie.

Tableau 7.3: Analyse des résultats des anodes selon l'effet de différents paramètres.

Étape	Effet	Valeur/type	Anode
Matière première	Agrégat	Modifié, Standard	155, 154
	Mégot	Moyen, Élevé	104, 35
	Brai	Faible, Standard, Élevé	102, 35, 103
Procédé de fabrication	Temps de vibration	Standard, Élevé	35, 101
	Pression	Faible, Standard	99, 130
	Refroidissement	Air libre Air forcé Bain d'eau	35, 91, 96
Phase de cuisson	Taux de chauffage	Élevé, Moyen, Bas, Combiné	26-27-28-29 /35-37-38-41
	Niveau de cuisson (°C)	200, 300,400, 600, 800, 1050	49-50-57-58-59-60

La caractérisation des toutes les anodes a été faite en déterminant la densité apparente la résistivité électrique, la densité optique, la densité de fissuration surfacique et le pourcentage de défauts.

7.3.1 Effet de l'agrégat

Deux anodes ont été fabriquées avec différentes distributions granulométriques et compositions massiques des particules, selon une recette standard (154) et une autre modifiée (155), voir le tableau 7.1. Cela permet de donner une idée de l'effet de l'agrégat sur la qualité des anodes. Le travail consiste à déterminer l'impact de ce paramètre sur plusieurs propriétés (densité apparente, résistivité électrique, analyse tomographique : densité optique et pourcentage de défauts, densité de fissuration surfacique par inspection visuelle). Les résultats de ces tests sont illustrés sur la figure 7.5.

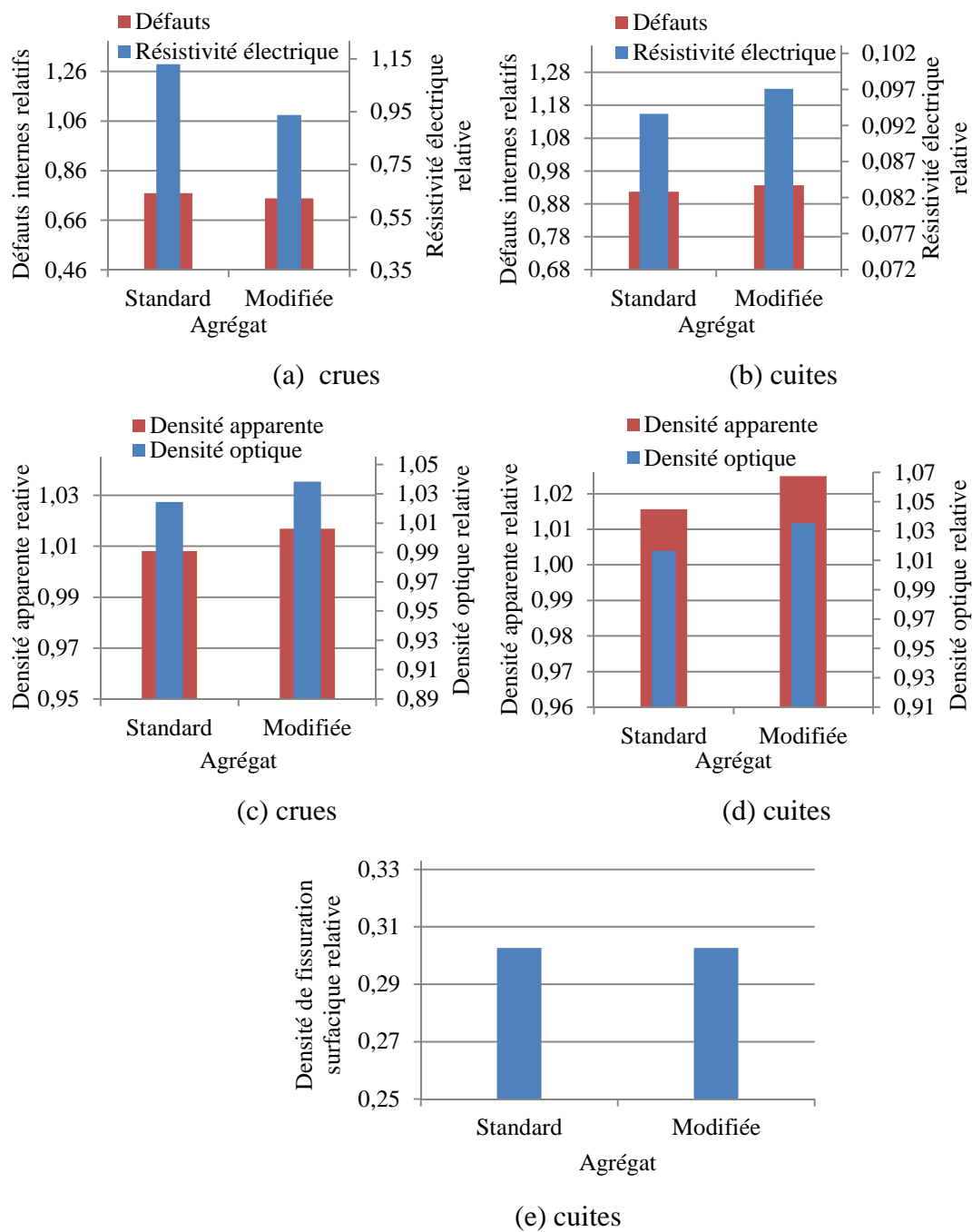


Figure 7.5 : Effet de l'agrégat sur certaines propriétés physiques. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement. (e) densité de fissuration surfacique dans les deux anodes cuites.

La résistivité électrique mesurée pour les deux anodes crues (figure 7.5-(a)) montre que l'anode fabriquée par la recette modifiée présente une bonne qualité à l'état cru (moins de résistivité et de défaut) par rapport à celle fabriquée par l'agrégat standard. Par contre, après la cuisson (figure 7.5-(b)), l'anode fabriquée avec la recette modifiée est plus résistive que celle de recette standard. Cela explique qu'une augmentation de densité d'une anode crue n'est pas toujours favorable à l'obtention d'une bonne qualité finale en utilisant un taux de chauffage moyen pendant la cuisson. Ceci pourrait être la cause de l'apparition de fissures provoquées par le stress accumulé dans l'anode pendant la compaction.

Une bonne densité d'anode est considérée généralement comme le signe d'une meilleure qualité d'anode crue. La figure 7.5-(c) représente une comparaison entre la densité apparente de deux anodes fabriquées par des recettes différentes (154 et 155). Selon les résultats trouvés, l'amélioration de l'agrégat (granulométrie et composition) aide à obtenir une meilleure densité par rapport à la recette standard. Cette amélioration de la qualité des anodes est bien visible à travers les résultats obtenus en mesurant la densité optique pour les deux anodes (figure 7.5-(d)). Ce paramètre exprime le rapport entre la matière et le vide dans les matériaux. Une densité optique élevée a été obtenue en utilisant l'agrégat modifié. Par contre, ce même paramètre reste relativement faible si l'anode est fabriquée en utilisant la recette standard. Ceci étant valable avant et après la cuisson. Au niveau de la matière première, Belitskus [117] mentionne qu'une bonne qualité d'anode pourrait être obtenue par l'utilisation d'une bonne qualité du coke. L'inspection visuelle des deux anodes cuites donne une idée générale sur leur état surfacique. Les résultats

(figure 7.5-(e)) indiquent que les deux anodes possèdent la même densité de fissuration surfacique. Cela n'exprime pas leur état interne.

La distribution de défauts internes dans les deux anodes a été réalisée par l'analyse des données de la tomographie et la distribution de la résistivité électrique (figure 7.6). Dans les images de la tomographie (figure 7.6-(a), (c)), la couleur rouge indique les défauts présents dans l'anode, tandis que les autres couleurs sont utilisées pour représenter les autres constituants de l'anode. Les résultats montrent que l'anode fabriquée avec l'agrégat modifié (155) présente moins de défauts à l'état cru que celle fabriquée avec la recette standard, cette constatation a été inversée après la cuisson (plus de défauts dans l'anode fabriquée avec l'agrégat modifié que l'anode standard). Cela explique que d'avoir une densité élevée peut causer des stress pendant la compaction (transformé sous forme de fissures pendant la cuisson avec un taux de chauffage relativement élevé).

La distribution de la résistivité électrique donnée par les images (b) et (d) de la figure 7.6 montre la qualité des anodes de test sous une échelle de couleur. La couleur rouge pour des endroits avec une résistivité élevée, les zones avec moins de résistivité sont indiquées par la couleur jaune et celle de couleur bleue pour les régions de faible résistivité électrique. L'étude montre que l'anode cuite fabriquée avec l'agrégat modifié est un peu plus résistive que celle standard (figure 7.6-(d)). Ceci peut être dû à la présence des fissures détectées par la tomographie. Au contraire, à l'état cru l'anode standard présente plus de défauts que celle fabriquée de l'agrégat modifié, voir la figure 7.6-(c))

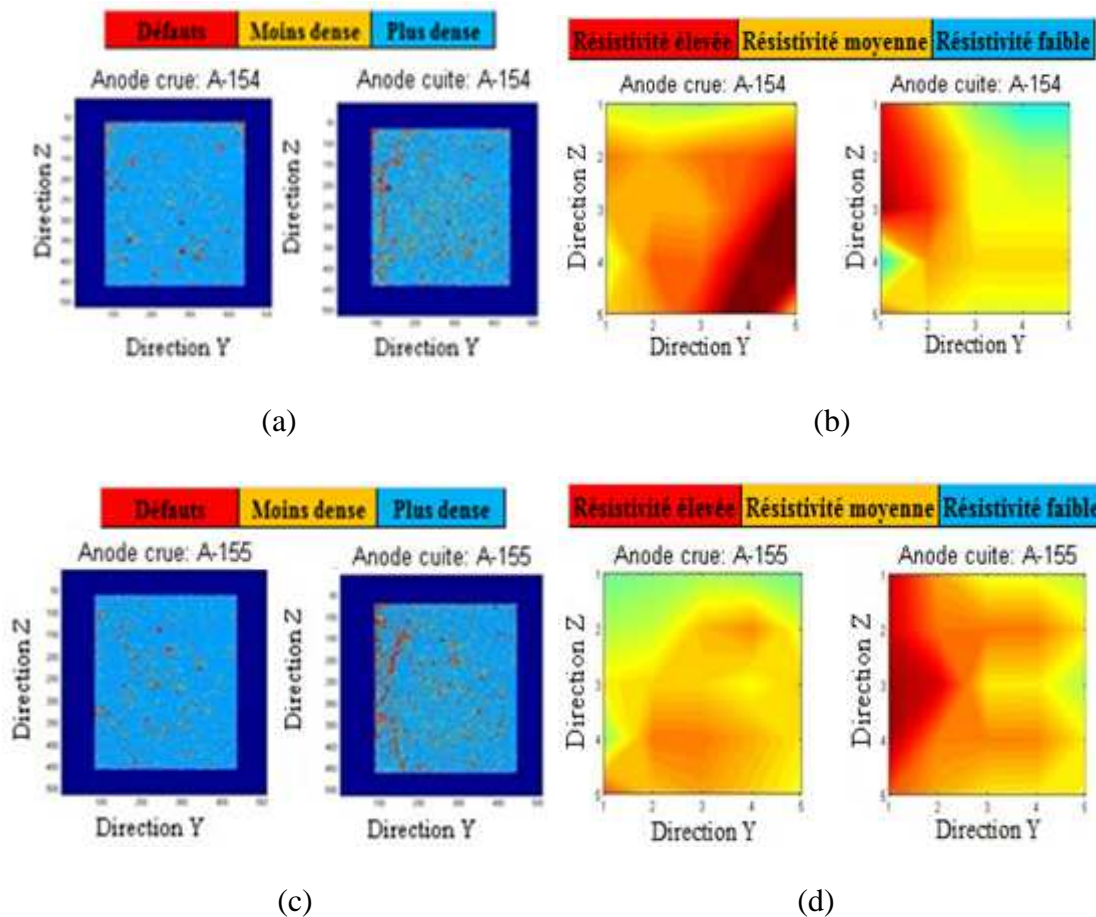


Figure 7.6: Effet de l'agrégat sur la qualité des anodes. Analyse tomographique : (a) anode standard, (c) anode avec agrégat modifié. Distribution de la résistivité électrique : (b) anode standard, (d) anode avec agrégat modifié.

7.3.2 Effet des mégots

La production des anodes avec différents pourcentages de mégots (104 et 35, voir le tableau 7.1) permet de donner la possibilité de regarder l'effet de ce paramètre sur le pourcentage de défauts, la résistivité électrique, la densité apparente, la densité optique et la densité de fissuration surfacique. La figure 7.7-(a), (b), (c), (d) et (e) illustre la situation.

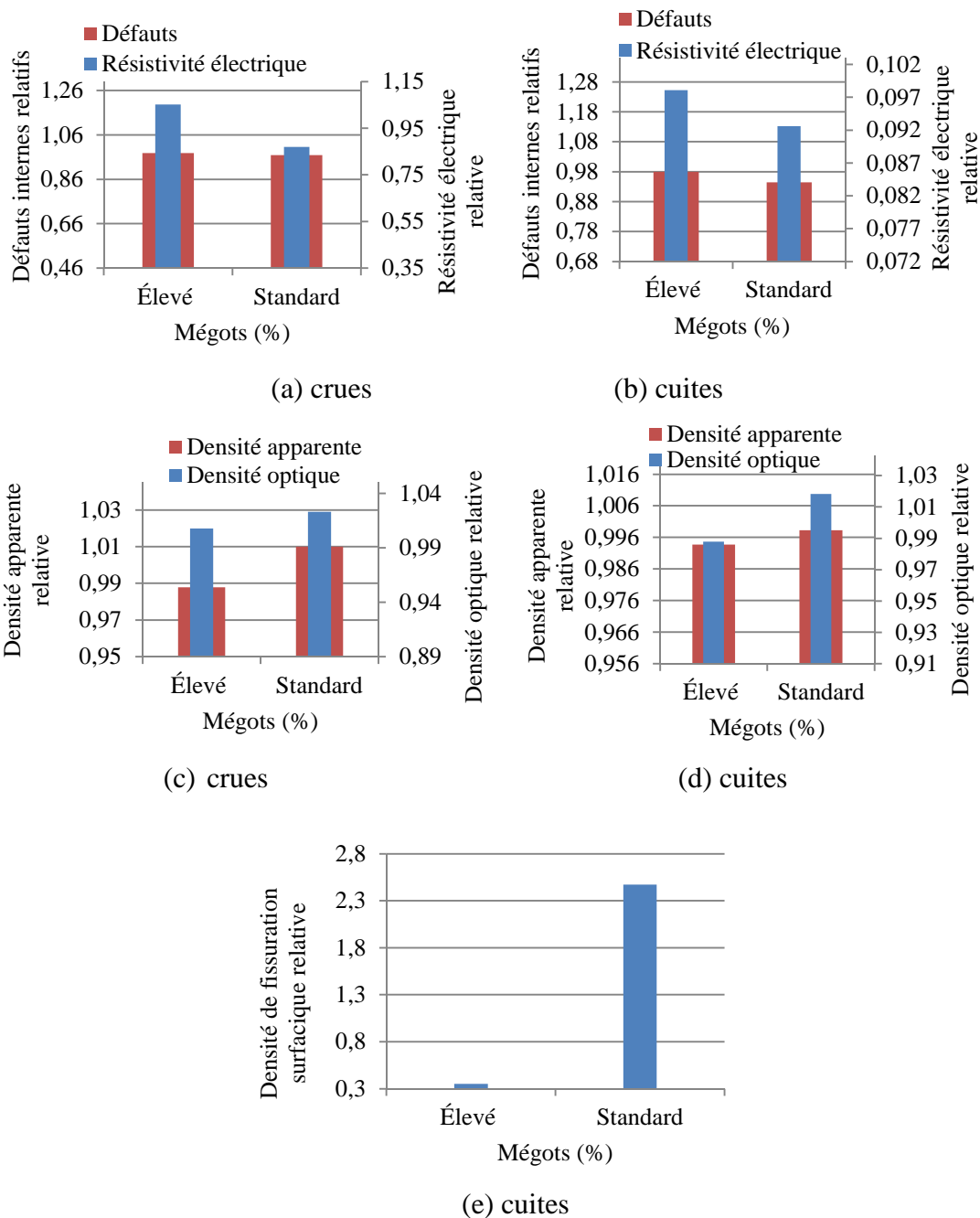


Figure 7.7 : Effet des mégots. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

La figure 7.7-(a) montre les résultats de l'effet des mégots sur la résistivité électrique et les défauts à l'état cru; l'ajout de mégots (10 %) n'a pas une grande influence sur les défauts dans les anodes crues. Tandis que la résistivité électrique est influencée par ce paramètre. Le fait que le brai a une difficulté à entrer dans les pores présents dans la partie des mégots constituant l'anode contribue potentiellement à l'augmentation de la résistivité électrique. Selon les résultats trouvés, l'ajout de mégots (de 10 %) dans la matière première n'améliore pas la densité des anodes crues (voir figure 7.7-(c)). Il faut noter que le pourcentage du brai n'a pas été ajusté quand le pourcentage du mégot a été augmenté. Normalement, il faut diminuer la quantité du brai, ce qui augmente la densité. Généralement, l'effet des mégots sur la densité dépend de sa qualité.

Généralement, les mégots sont caractérisés par une surface dure et une faible porosité qui entraîne une pénétration difficile du brai dans les mégots. Ces résultats sont confirmés à travers la mesure de la densité optique qui montre que l'ajout de mégots provoque une diminution de la densité (figure 7.7-(c)). Cela reste valable pour notre cas, la densité dépend de la qualité des mégots ajoutés.

Après la cuisson, l'effet des mégots sur la résistivité électrique et les défauts est indiqué par la figure 7.7-(b). La quantité de défauts (fissure/pores) dans les anodes cuites augmente avec l'augmentation du pourcentage des mégots. Cela peut être expliqué par la différence de propriétés entre le coke frais et les mégots, cette non-homogénéité conduit à un milieu favorable à la formation des fissures et par conséquent, à une résistivité électrique élevée. En ce qui concerne la densité cuite (figure 7.7-(d)), elle reste toujours meilleure pour l'anode avec moins de mégots (similaire pour la densité optique).

L'inspection visuelle des anodes cuites a été faite (voir figure 7.7-(e)). Les résultats montrent que l'anode avec un pourcentage standard de mégots présente beaucoup plus de fissures surfaciques que celle fabriquée en utilisant plus de mégots. Cette technique ne révèle pas la qualité interne des anodes. À cet effet, la tomographie et la distribution de la résistivité électrique ont été employées pour détecter les défauts internes.

Les données de la tomographie sont exploitées pour donner la distribution des défauts internes dans les anodes cuites et crues. Les images (a) et (c) de la figure 7.8 sont obtenues en utilisant l'analyse tomographique. Elles expriment les défauts internes (la couleur rouge) pour deux anodes fabriquées avec différents pourcentages de mégots.

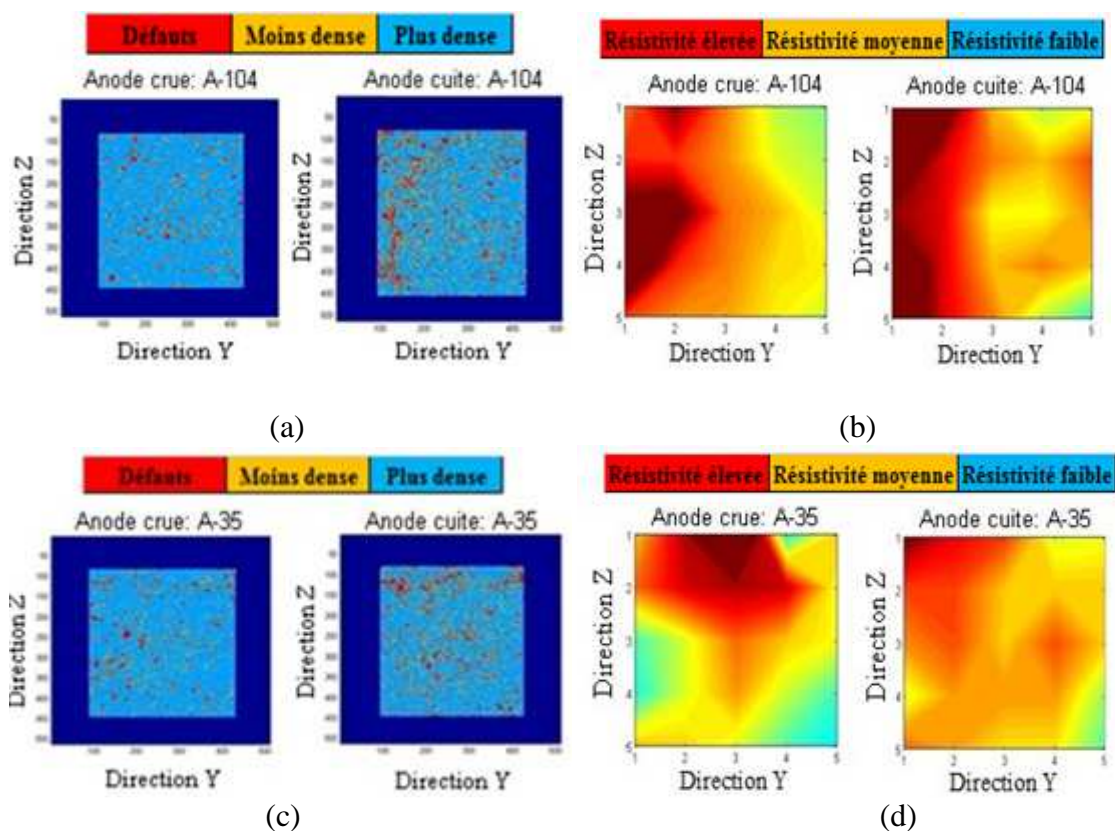


Figure 7.8 : Effet des mégots sur la qualité des anodes. Analyse tomographique : (a) anode avec un % de mégots élevé, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique : (b) anode avec un % de mégots élevé, (d) anode standard.

Les résultats montrent que l'anode cuite fabriquée avec plus de mégots (figure 7.8-(a)) présente plus de défauts que l'anode standard (figure 7.8-(c)). La distribution de la résistivité électrique comme technique d'identification des anomalies a été utilisée. La figure 7.8-(b) présente une carte de distribution de la résistivité électrique pour une anode avec plus de mégots. Comparativement à l'anode standard (figure 7.8-(d)), l'ajout des mégots provoque l'augmentation de la résistivité électrique due à la présence des fissures et des pores. Généralement, l'effet des mégots sur les propriétés de l'anode dépend

énormément de la qualité des mégots. Xie et ses collaborateurs [36] ont démontré dans une étude sur la relation entre les caractéristiques de la matière première et les propriétés de l'anode que la réduction (de 25 à 20 %) du pourcentage de mégots améliore la qualité d'anode.

7.3.3 Effet de pourcentage du brai

L'utilisation de trois limites du brai (voir le tableau 7.1), permet de donner une idée sur l'effet de ce paramètre sur la qualité des anodes. Une limite avec une quantité faible de brai (102) et une autre avec une limite élevée (103), tandis que la dernière est fabriquée avec un pourcentage standard (35). La figure 7.9 montre les résultats de ces tests. Les anodes fabriquées avec différents pourcentages de brai ont été caractérisées par la détermination de leurs défauts ainsi que leur résistivité électrique à l'état cru (voir figure 7.9-(a)). Les résultats montrent que l'augmentation du pourcentage de brai entraîne une diminution des défauts pour les cas étudiés dans ce projet.

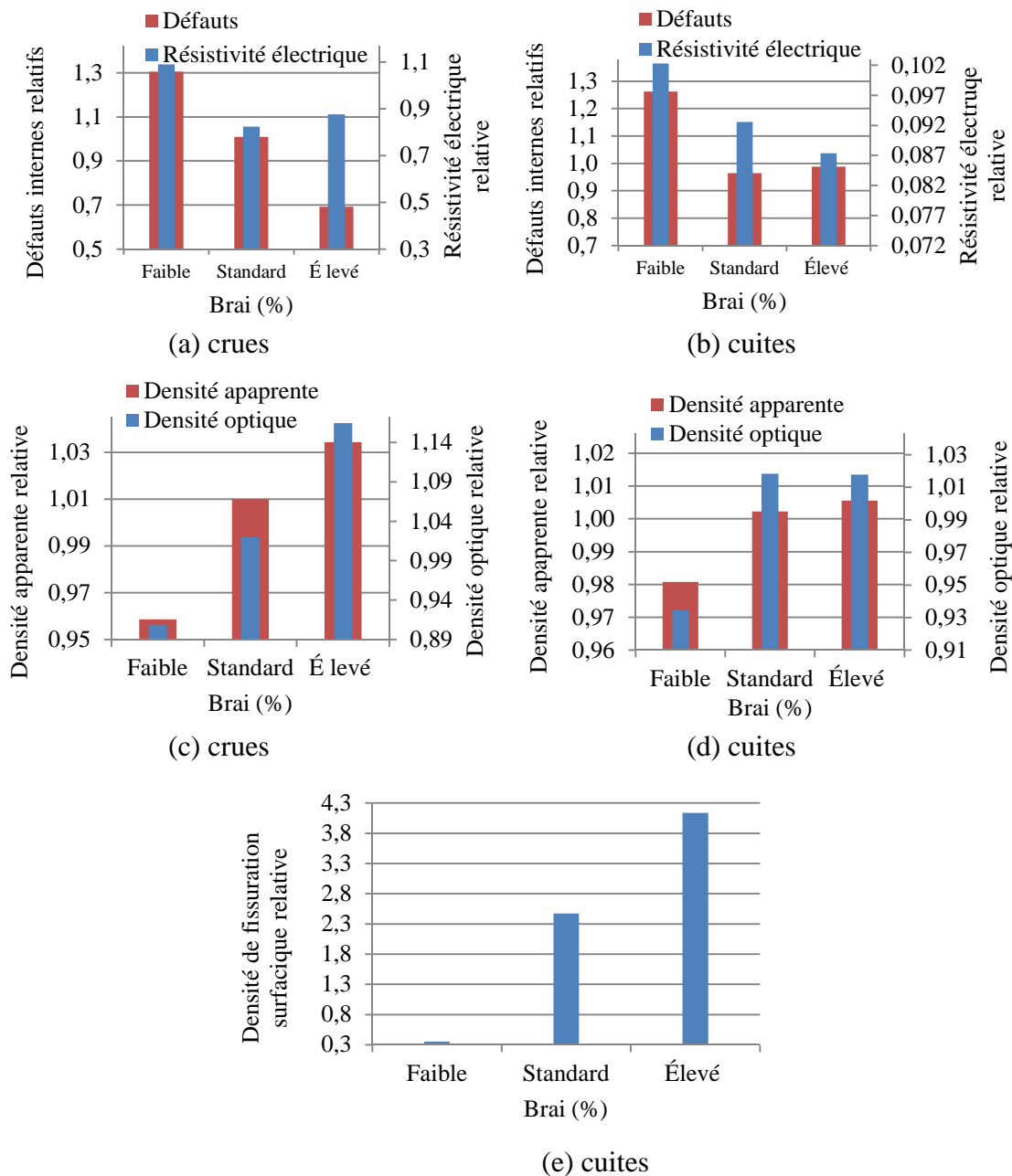


Figure 7.9 : Effet du pourcentage de brai. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique dans les anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique dans les anodes cuites.

Dans l'anode crue, le brai aide à remplir le vide entre les particules et les pores dans les particules. Par conséquent, la résistivité électrique diminue avec l'augmentation du brai jusqu'à certain niveau. Mais, quand on dépasse ce niveau, l'accumulation du brai entre les particules augmente la résistivité électrique. On peut voir ce fait à la figure 7.9-(a) où l'anode produite en utilisant le taux standard a une résistivité électrique moins que les autres anodes. Cela peut être expliqué par la faible conductivité électrique du milieu lorsqu'une grande ou faible quantité de brai est utilisée pour la fabrication de l'anode crue.

D'après la figure 7.9-(c), la densité optique et la densité apparente montrent que l'utilisation d'un pourcentage élevé de brai entraîne une augmentation remarquable de la densité crue, une quantité suffisante de brai permet de remplir le vide dans l'ensemble d'anode. Après la cuisson, la caractérisation des trois anodes a été réalisée à travers la détermination des mêmes propriétés. La densité apparente et la densité optique conservent presque la même tendance que celles avant la cuisson (figure 7.9-(d)), mais l'augmentation des densités optique et apparente pour le cas du brai élevé est minime par rapport à celles du ca avec du brai standard. L'anode fabriquée avec un faible pourcentage présente beaucoup de défauts (figure 7.9-(b)). Un manque de brai rend la matrice faible et facilite la création des pores et des fissures. Les autres deux anodes (moyen et fort pourcentage de brai) présentent presque la même quantité de défauts, mais moins que celle avec une faible quantité de brai. La qualité de ces anodes a aussi été également évaluée en mesurant la résistivité électrique. L'analyse des données montre que l'augmentation du pourcentage de brai provoque une diminution significative de la résistivité après cuisson. Les résultats de l'inspection visuelle (fissures surfaciques d'après la figure 7.9-(e)) montrent que

l'augmentation de la quantité de brai peut provoquer beaucoup de fissures surfaciques, mais cela ne révèle pas la qualité interne. L'anode avec un pourcentage élevé de brai présente une faible résistivité électrique et de faibles défauts internes, mais une densité de fissuration surfacique élevée. Cela nous ramène à conclure que l'inspection surfacique visuelle ne permet pas d'évaluer la qualité des anodes. Les images (a) et (b) de la figure 7.10 montrent un exemple de comparaison entre deux anodes crues : l'une a été fabriquée avec un pourcentage de brai élevé (a) et l'autre en utilisant un pourcentage faible (b).

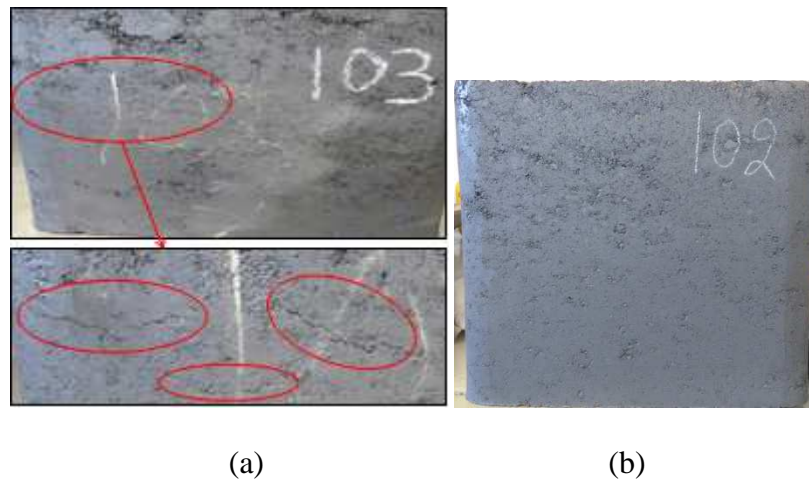


Figure 7.10 : Résultat d'inspection visuelle des anodes crues fabriquées à différents pourcentages de brai : (a) quantité de brai élevée, (b) quantité de brai faible.

La figure 7.10-(a) montre la présence de plusieurs fissures réparties sur la surface de l'anode. Cette anode est fabriquée en utilisant une quantité élevée de brai. Pendant la compaction de la pâte, le brai entre dans les pores avec la force exercée sur la pâte. Dans cette situation, on obtient une bonne densité. Mais sous la pression, l'excès de brai sort vers l'extérieur de l'anode en formant des fissures surfaciques. La figure 7.10-(b) montre la surface d'une anode fabriquée avec une quantité de brai relativement faible. L'inspection

de cette anode indique qu'elle ne représente aucune fissure sur sa surface. En outre, sa densité apparente est très faible comparativement à celle fabriquée avec un pourcentage élevé. Donc, une quantité déficitaire de brai donne une mauvaise qualité d'anode (basse densité à cause des pores vides provoqués par le manque du brai) malgré l'absence de fissures surfaciques. L'utilisation d'un pourcentage optimum de brai permet d'obtenir une meilleure qualité d'anode, tout en minimisant la fissuration et en améliorant la densité. Ogden [118] a observé que l'augmentation de la quantité de brai entraîne une augmentation des fissures surfaciques. La qualité des anodes peut être améliorée en employant une quantité optimale de brai. Par contre, lorsque l'anode est fabriquée avec un déficit de brai, une mauvaise qualité d'interface (brai-coke) est obtenue. Dans d'autres travaux réalisés par Belitskus [119] et Coste [120], les résultats de leurs études montrent que la résistivité d'une anode en carbone varie en fonction de la composition et les conditions de fabrication utilisées. Une augmentation, jusqu'à certaine limite, du pourcentage de brai entraîne une diminution de la résistivité électrique.

L'investigation des défauts a été réalisée en utilisant la distribution de la résistivité électrique et les données de la tomographie (voir la figure 7.11). Sur la figure 7.11 les images (a), (c) et (e) sont obtenues en utilisant le logiciel pour traiter les données de la tomographie pour les trois anodes fabriquées en utilisant différents pourcentages de brai (faible, moyen et élevé). En observant ces images, l'augmentation de la quantité de brai dans la matière première conduit à l'amélioration de la qualité de l'anode.

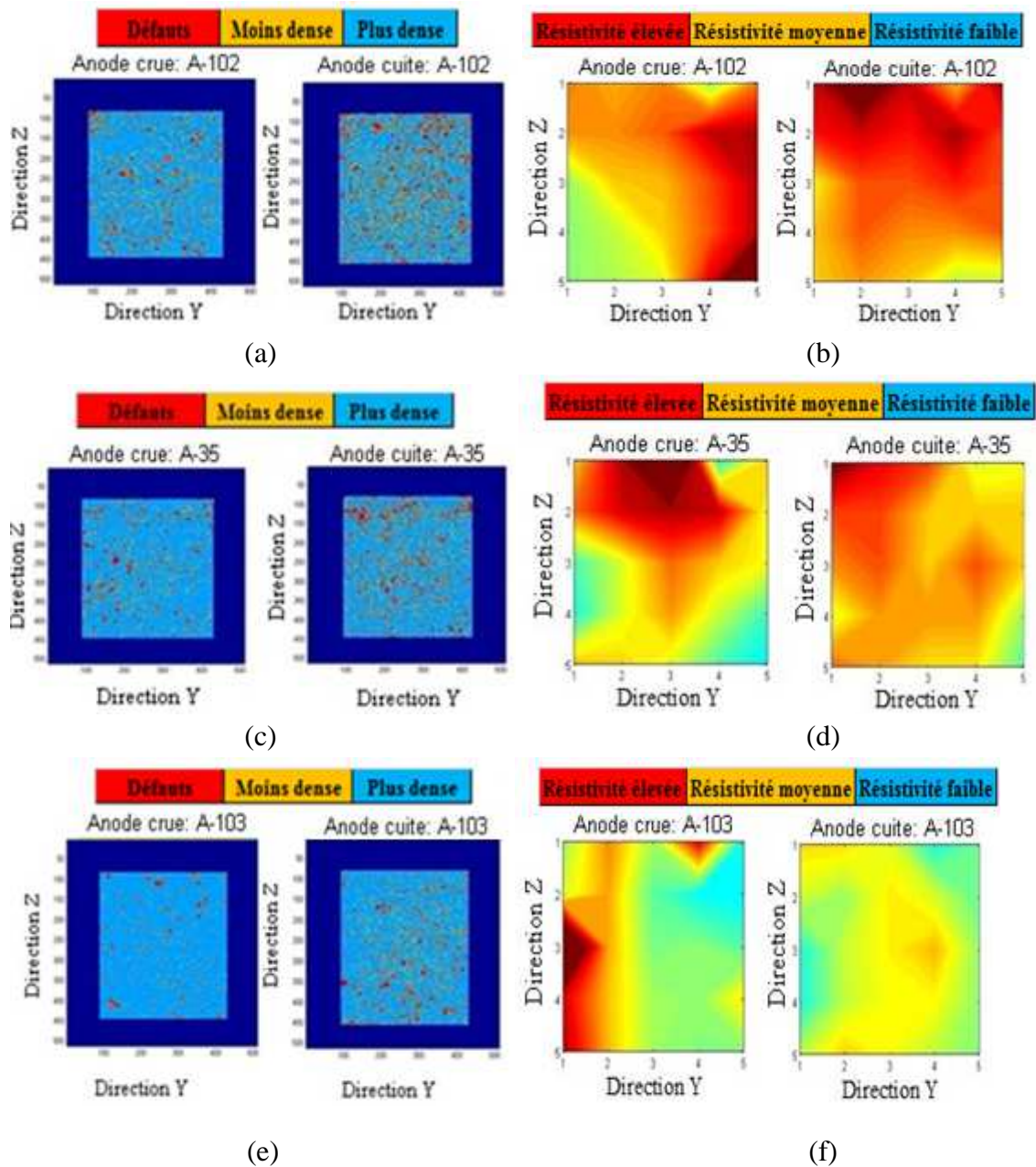


Figure 7.11 : Effet du brai. Analyse tomographique; (a) anode avec un % faible, (c) anode standard, (e) anode avec un % élevé. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec un % faible, (d) anode standard, (f) anode avec un % élevé.

L'image (e) montre que l'anode avec un pourcentage élevé du brai ne présente pas de fissures internes comparativement à l'anode fabriquée par un pourcentage du brai standard (image (c)) qui montre un peu des défauts. Par contre, La différence de la quantité de défauts est claire entre l'anode avec un pourcentage élevé du brai et celle fabriquée avec un faible pourcentage, voir les images (a) et (e) de la figure 7.11. En se référant aux résultats de la distribution de la résistivité électrique, les images indiquées par la figure 7.11-(b), (d) et (f), représentent une carte de résistivité pour les trois limites de brai. Les résultats peuvent confirmer que l'ajout (pas en excès) de brai dans la matière aide à améliorer la qualité de l'anode par la diminution des défauts et de la résistivité électrique. Un manque du brai provoque plus des pores qui augmentent la résistivité électrique (image (b)), l'augmentation de la quantité du brai (quantité modérée) aide à remplir les pores. Cela permet de diminuer la résistivité (image (d) et (f)).

7.3.4 Effet du temps de vibration

Le temps de vibration des anodes a un effet considérable sur leur qualité finale. Deux anodes ont été fabriquées pour différents temps de compaction, l'une est vibrée à un temps standard (35) et l'autre avec un temps de vibration plus élevé (101), voir le tableau 7.1).

Les graphes (a), (b), (c), (d) et (e) de la figure 7.12 montrent l'effet du temps de vibration sur la densité apparente, la résistivité électrique, la densité optique, les défauts internes et la densité de fissuration surfacique.

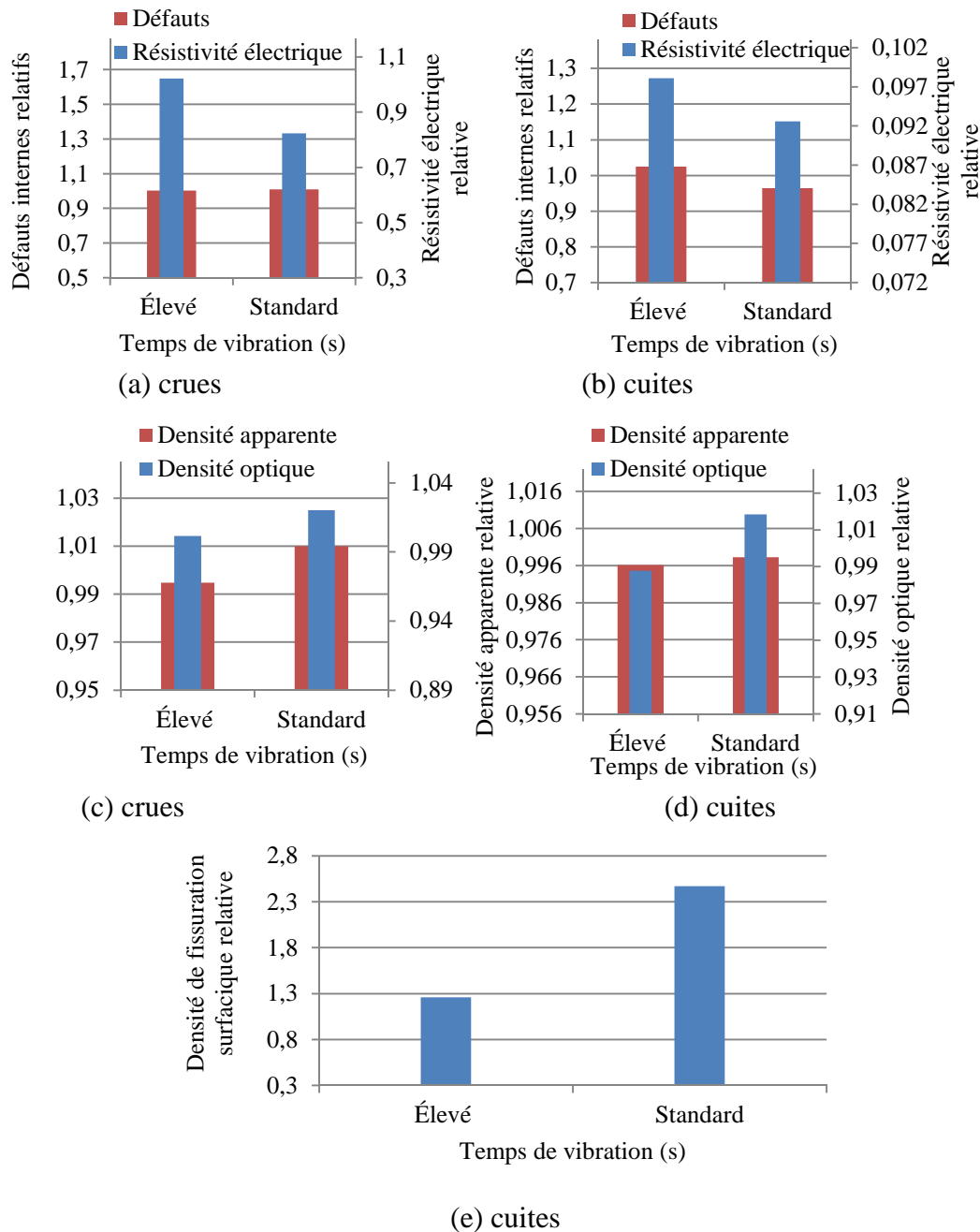


Figure 7.12 : Effet du temps de vibration. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

L'anode fabriquée à un temps de vibration standard est moins résistive que celle fabriquée en utilisant un temps de vibration élevé. Plus de compaction entraîne plus de stress dans l'anode. Les deux anodes crues ont presque la même quantité de défauts (figure 7.12-(a)). La figure 7.12-(c) montre que le temps de compaction standard peut être considéré comme une limite optimale au-delà de laquelle il n'y a pas d'amélioration de la densité. Les deux anodes ont été cuites sous les mêmes conditions. Après leur cuisson, elles ont été caractérisées à nouveau. Les résultats indiquent que la quantité de défauts trouvés dans l'anode standard est moins importante que celle développée dans l'anode qui est plus compactée (figure 7.12-(b)). La libération de stress (les stress accumulés dans l'anode avec un temps de vibration élevé sont plus importants que dans celle vibrée selon le temps standard) durant la cuisson conduit à l'augmentation de la quantité de défauts dans l'anode avec un temps de vibration plus élevé, voir figure 7.12-(b). Cela peut être expliqué par la différence de la résistivité électrique qui reste plus élevée pour l'anode la plus compactée par rapport à l'anode standard. Ogden [118] a mentionné que la résistivité électrique de l'anode dépend énormément des défauts dans la structure. Cela est dû à la distribution non homogène de la densité ainsi qu'aux fissures et microfissures. En ce qui concerne la densité des anodes après la cuisson, l'analyse des données montre que l'anode standard a une densité apparente et une densité optique meilleure que pour l'anode fabriquée avec une compaction plus longue, voir figure 7.12-(d). Peut-être le temps de compaction optimal pour une meilleure densité est celui utilisé pour la fabrication de l'anode standard. Les deux anodes sont inspectées visuellement pour évaluer leur état surfacique.

L'investigation montre que l'anode fabriquée avec un temps de vibration standard présente plus de fissures surfaciques que celle fabriquée avec un temps de compaction élevé (figure 7.12-(e)). Cela ne révèle pas la réalité interne ou les analyses des défauts montrent que la qualité de l'anode standard est meilleure. Cela a été confirmé en se référant aux analyses d'images montrées sur la figure 7.13. L'image tomographique de la figure 7.13-(a) illustre l'anode fabriquée avec un temps de vibration plus élevé; la visualisation de cette image montre que l'anode présente beaucoup de fissures et de pores.

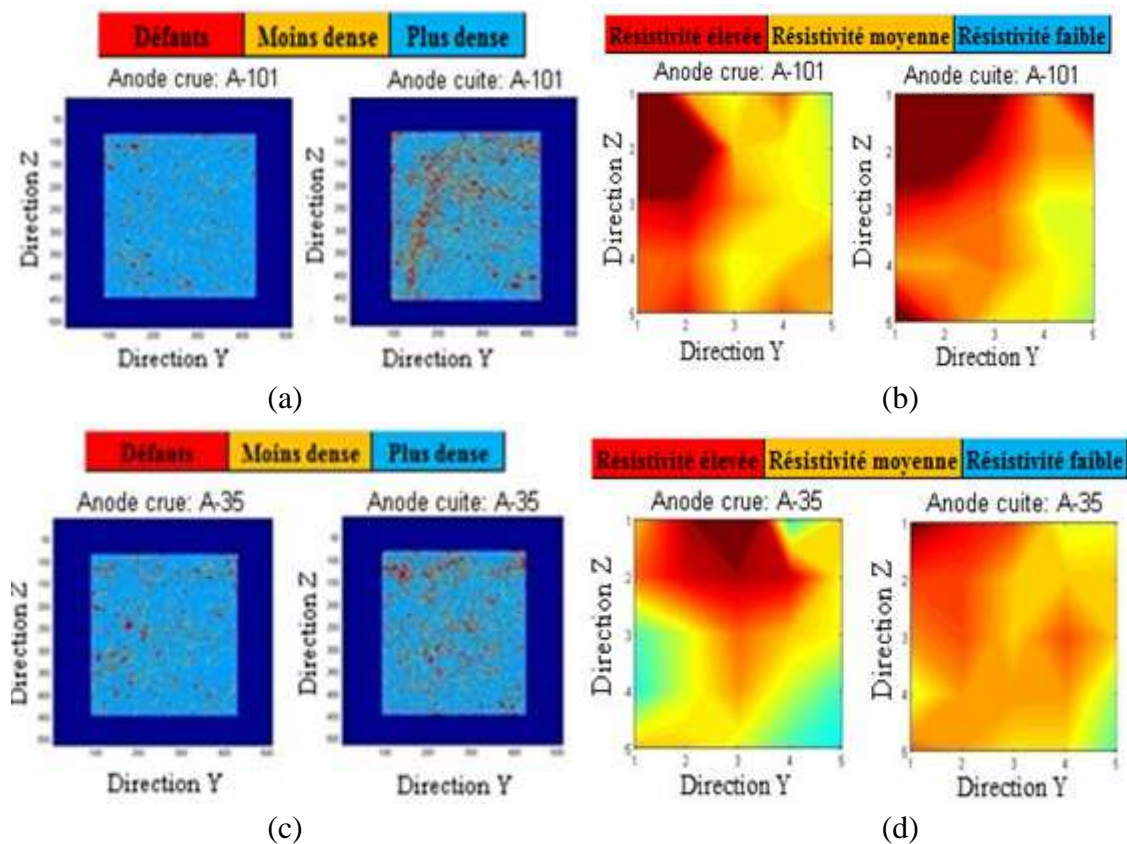


Figure 7.13 : Effet du temps de vibration sur la qualité des anodes. Analyse tomographique; (a) anode avec plus de compaction, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec plus de compaction, (d) anode standard.

Cela confirme que l'utilisation d'une durée de compaction élevée entraîne plus de défauts après la cuisson par la libération de stress créés pendant la fabrication. La mesure de la résistivité électrique vient appuyer cette idée (voir figure 7.13-(b)); la majorité des régions de l'anode sont caractérisées par une résistivité élevée. L'analyse tomographique et la distribution de la résistivité électrique de l'anode standard montrent moins de défauts (voir les images (c) et (d) de la figure 7.13).

7.3.5 Effet de pression

L'utilisation de deux limites de pression de compaction, une faible (99) et l'autre standard (35), voir le tableau 7.1, il est noté qu'on n'a pas dépassé la pression standard pour une raison sécuritaire concernant la limite d'utilisation de l'équipement. Cette étude a permis d'analyser l'impact de la pression sur certaines propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique, densité optique, pourcentage de défauts et densité de fissuration surfacique). Les résultats de cette étude sont illustrés à travers la figure 7.14.

À l'état cru, la mesure de la résistivité électrique pour les deux anodes montre que la diminution de la pression de compaction entraîne une augmentation de la résistivité. Une compaction insuffisante donne une anode de mauvaise qualité. Dans ce cas, le brai pénètre difficilement entre les particules et dans les pores, ce qui fait augmenter la résistivité. En revanche, le pourcentage de défauts évalué pour les deux anodes reste similaire (figure 7.14-(a)). Il est tout à fait normal qu'une anode fabriquée sous une faible pression de compaction présente une densité moins forte qu'une anode fabriquée à une pression de compaction relativement élevée (standard).

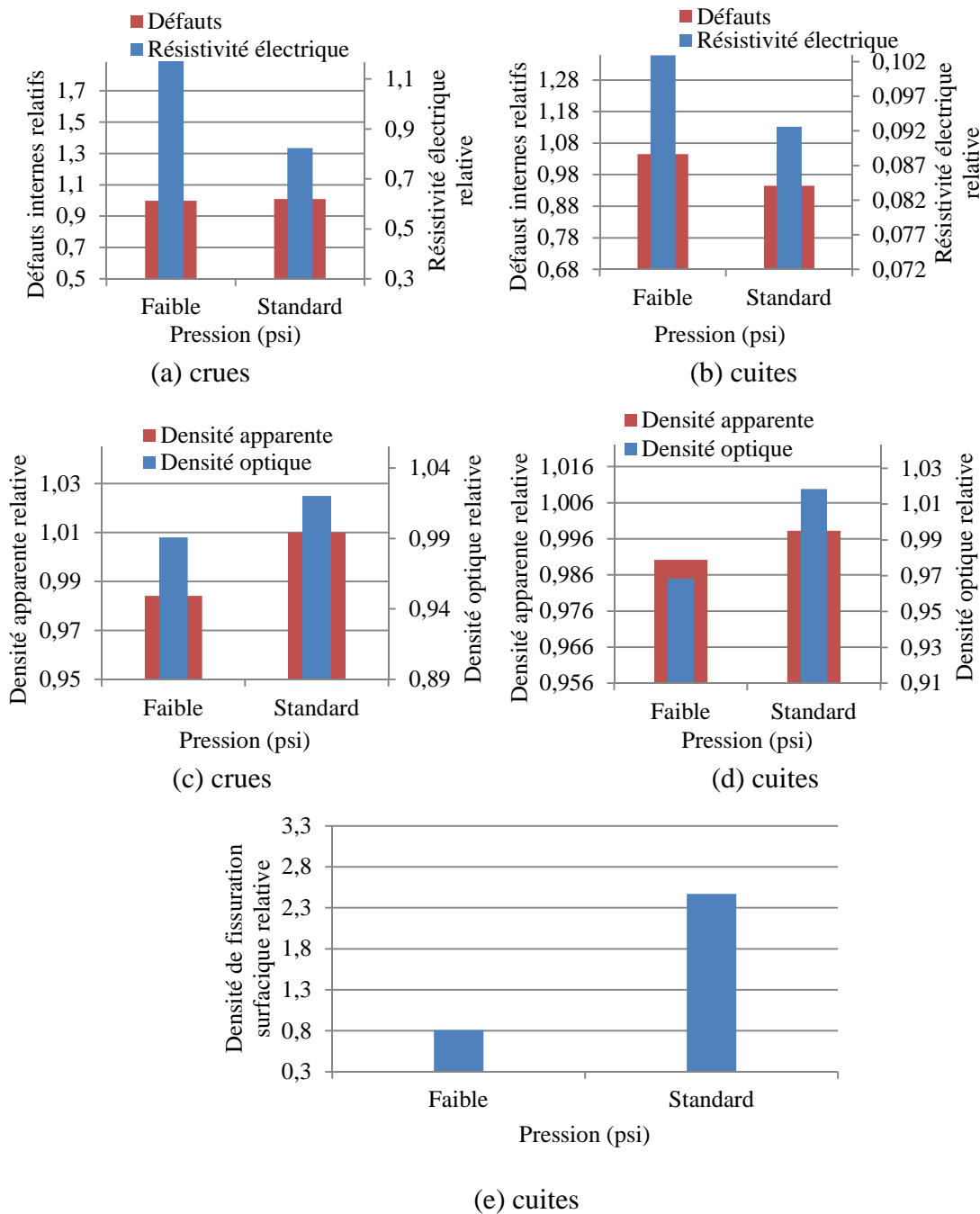


Figure 7.14 : Effet de la pression. (a)-(b) % de défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

Cette situation se trouve exposée par la figure 7.14-(c). Après la cuisson, les deux anodes sont caractérisées par la détermination de leurs propriétés à l'état cuit. Contrairement à l'état cru, le pourcentage de défauts de deux anodes cuites est clairement différent. L'anode fabriquée avec une pression de compaction faible contient plus de défauts que celle fabriquée en utilisant une pression standard. Une pression insuffisante pendant la fabrication de l'anode rend la matrice faible et facilite la formation des pores et des fissures. Le brai n'a plus de contrainte pour se dévolatiliser. Contrairement à l'anode fabriquée avec une pression modérée qui aide la formation des liens entre les particules et rend le milieu mécaniquement solide (voir la figure 7.14-(b)). Dans le même contexte, si l'anode comporte plus de défauts, sa résistivité électrique augmente considérablement, les pores et les fissures étant considérés comme des obstacles au passage d'un courant électrique (milieu avec discontinuités). L'anode compactée sous une pression standard représente une résistivité électrique moins importante que celle fabriquée sous une faible pression.

D'après la figure 7.14-(d), la densité apparente et la densité optique des deux anodes confirment que l'utilisation d'une pression modérée aide à obtenir une bonne qualité d'anode. Une faible compaction permet la formation de pores et de fissures pendant la cuisson (matrice faible). En se basant sur l'inspection visuelle de l'état surfacique des deux anodes cuites, l'anode standard présente plus de fissures surfaciques que celle fabriquée sous une faible pression (figure 7.14-(e)). Plus de pression amène le brai à sortir vers la surface. Pendant la cuisson, la dé-volatilisation de cette partie du brai devient facile

et crée des fissures surfaciques. L'analyse interne des deux anodes permet de regarder en détail leur état réel.

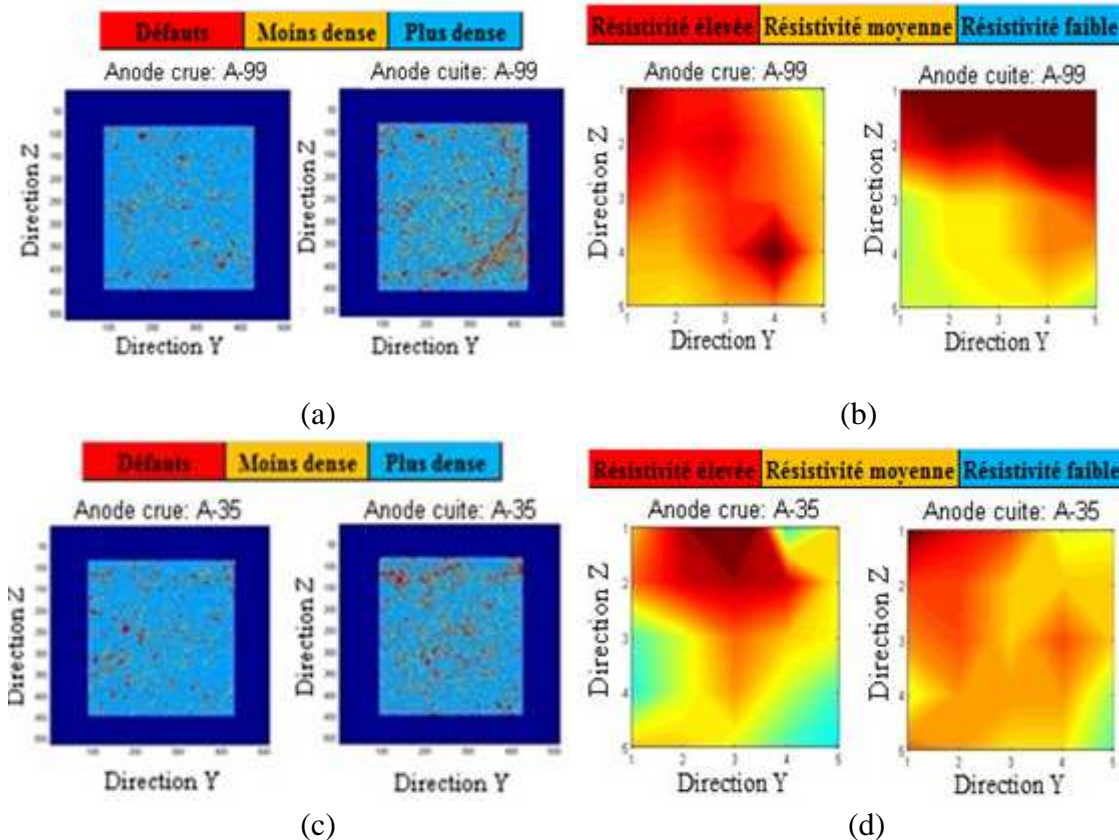


Figure 7.15 : Effet de la pression sur la qualité des anodes. Analyse tomographique; (a) anode avec moins de pression, (c) anode standard. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode avec moins de pression, (d) anode standard.

Cela est réalisable par deux techniques, la première est basée sur la visualisation des images de la tomographie traitées avec Matlab et la seconde par la distribution de la résistivité électrique. Les défauts développés dans les anodes sont indiqués les images (a) et (c) de la figure 7.15. Tandis que la distribution de la résistivité électrique est donnée par images (b) et (d) de la figure 7.15. Les résultats montrent que l'anode fabriquée sous une

faible pression a plus de pores et surtout de fissures (figure 7.15-(a)), cela explique la faiblesse dans la matrice qui favorise le développement des fissures pendant la dévolatilisation. Par contre, celle fabriquée sous une pression standard a une meilleure qualité (moins de défauts, voir la figure 7.15-(c)). L'analyse des données de la distribution de la résistivité électrique (images (b) et (d) de la figure 7.15) peut prouver que l'anode vibrée sous une pression standard est meilleure que celle fabriquée en utilisant une faible pression. Chaouki et al. [121] ont mentionné que l'anode peut subir des contraintes axiales et radiales. Le but de leur travail était de comprendre le comportement mécanique de l'anode pendant la compaction. Gates [122] a montré que l'une des étapes les plus importantes dans la chaîne de production de l'anode est l'étape de compaction. Une mauvaise qualité d'anode peut être indiquée par une faible densité et par la présence de fissures qui provoquent l'augmentation de la résistivité électrique.

7.3.6 Effet du procédé de refroidissement

Trois techniques ont été utilisées pour effectuer le refroidissement de trois anodes crues fabriquées dans les mêmes conditions, voir le tableau 7.1. Dans la première technique, l'air forcé (91) a été utilisé comme le moyen de refroidissement, tandis que la deuxième anode (96) a été refroidie dans un bain d'eau et la dernière anode (35) dans l'air ambiant. Le refroidissement a été arrêté quand la température mesurée a atteint la température du milieu de refroidissement. La caractérisation de ces trois anodes a été réalisée par la détermination de certaines propriétés telles que; la résistivité électrique, le pourcentage de défauts, la densité optique, la densité apparente et la densité de fissuration surfacique. Les résultats de ces tests se trouvent illustrés dans la figure 7.16.

Le pourcentage de défauts à l'état cru a été évalué pour les trois anodes. Ce pourcentage est faible dans l'anode refroidie par l'air forcé, il peut augmenter en utilisant le bain d'eau et encore plus dans l'anode refroidie par l'air libre. En observant la résistivité électrique pour les mêmes anodes, on trouve que celles refroidies par l'air libre et l'air forcé présentent des résistivités électriques plus élevées que celle utilisant le bain d'eau (voir la figure 7.16–(a)). La résistivité dans les anodes crues est, généralement, influencée par les défauts ainsi que par la distribution du brai.

Après la cuisson, la résistivité électrique et le pourcentage de défauts ont la même tendance pour les trois anodes. Ces deux paramètres sont très faibles pour l'anode refroidie par l'air forcé, mais elles sont un peu plus élevées lorsque l'air libre est utilisé comme un agent de refroidissement, les résultats sont illustrés dans la figure 7.16-(b). Peut-être il existe une vitesse optimale de refroidissement des anodes crues qui reste indispensable pour avoir un meilleur refroidissement.

Cette vitesse optimale peut être réalisée en utilisant l'air forcé qui donne une vitesse de refroidissement modérée (située entre la vitesse de l'air libre et la vitesse du bain d'eau). La qualité des anodes cuites peut être évaluée en analysant la densité optique et la densité apparente. À l'état cru, la figure 7.16-(c) montre que la densité apparente pour l'anode refroidie avec l'air libre est plus dense. Tandis que l'analyse tomographique montre une densité optique élevée pour l'anode refroidie par l'air forcé. Généralement, la présence des impuretés dans la matière première peut affecter considérablement la densité optique.

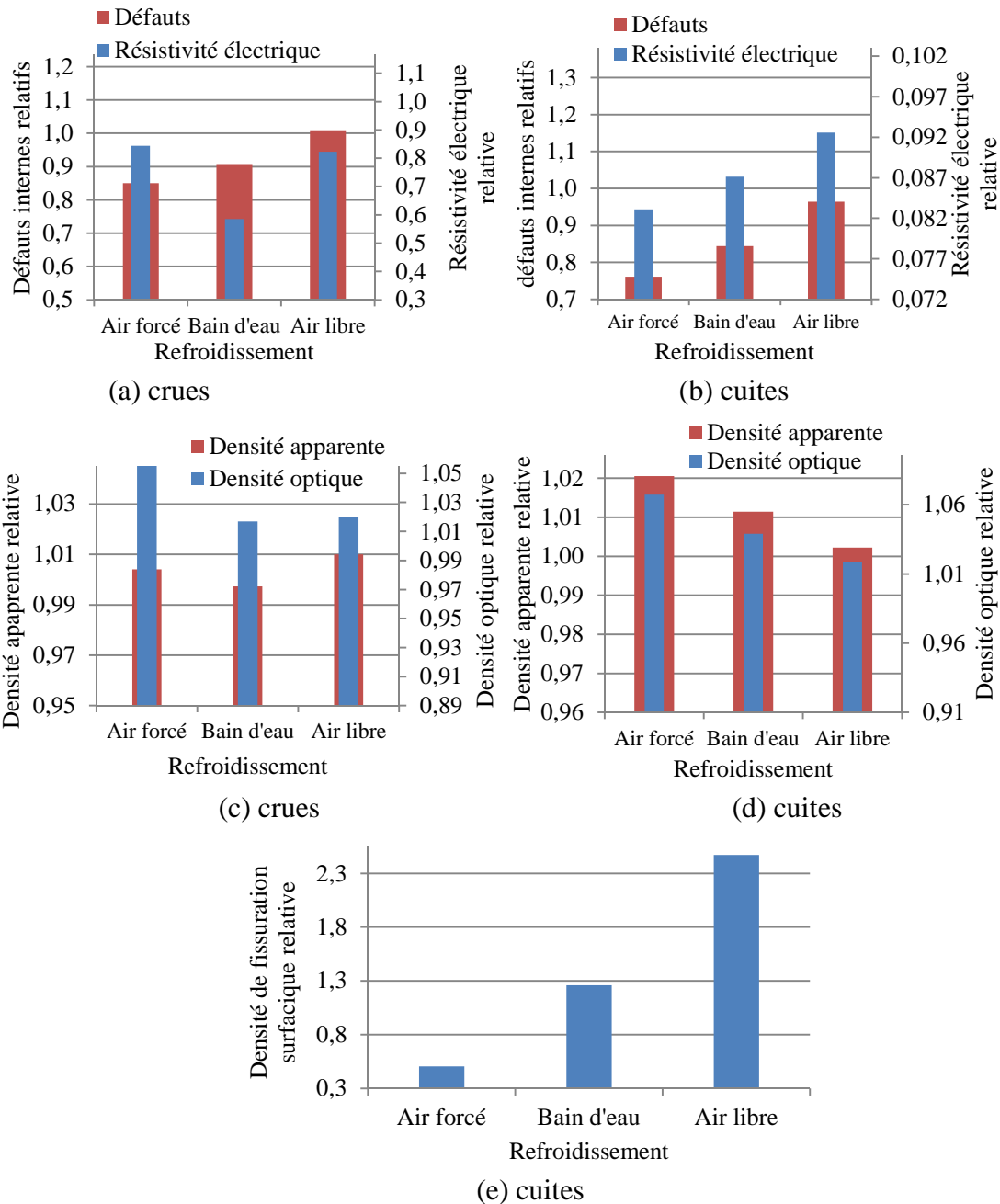


Figure 7.16 : Effet du procédé de refroidissement. (a)-(b) % des défauts internes et résistivité électrique des anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

La figure 7.16-(d) montre que l'anode cuite refroidit par l'air forcé à une meilleure densité alors que celle refroidie par l'air libre présente une mauvaise qualité. D'après la littérature, le refroidissement des anodes crues par le bain d'eau est favorable avec une température du bain autour de 70 °C (dans notre cas, la température est au voisinage de 20 °C). L'investigation visuelle des anodes a été effectuée par la détermination de la densité de fissuration surfacique. Ce paramètre peut donner des informations concernant l'état surfacique de l'anode. La figure 7.16-(e) exprime les résultats de cette évaluation. L'anode refroidie par l'air forcé présente une faible densité de fissuration surfacique, tandis que celle refroidie dans un bain d'eau est caractérisée par une quantité de fissuration un peu plus prononcée. L'anode refroidie par l'air libre, quant-à-elle, présente la densité de fissuration surfacique la plus élevée parmi les trois anodes. Cette approche donne une idée partielle sur la qualité des anodes. L'investigation interne réalisée par la distribution de la résistivité électrique et l'analyse tomographique peut compléter l'évaluation de la qualité de ces trois anodes (voir figure 7.17).

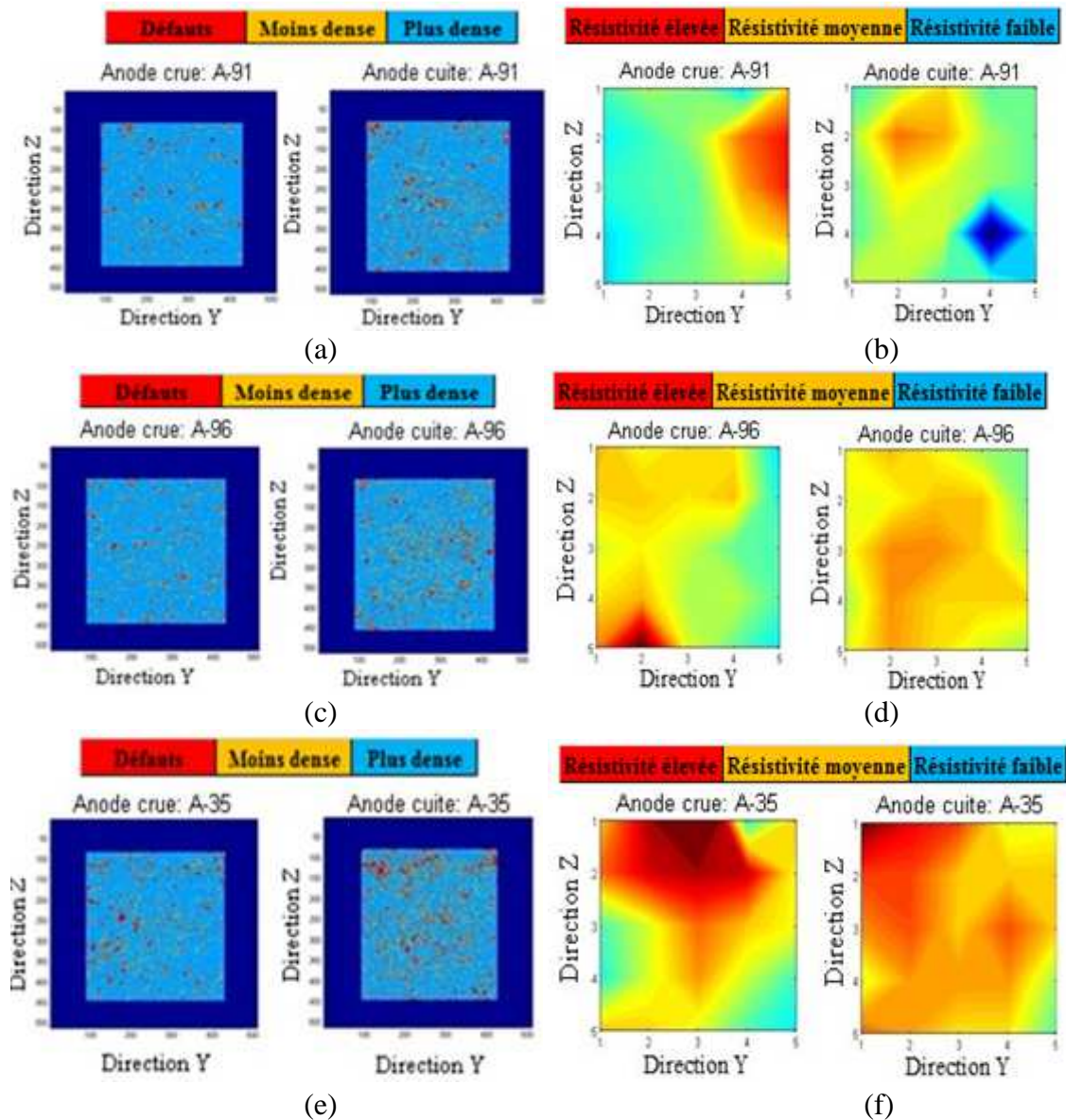


Figure 7.17 : Effet du procédé de refroidissement. Analyse tomographique; (a) anode refroidie par l'air forcé, (c) anode refroidie dans un bain d'eau, (e) anode refroidie par l'air libre. Distribution de la résistivité électrique; (b) anode refroidie par l'air forcé, (d) anode refroidie dans un bain d'eau, (f) anode refroidie par l'air libre.

Les images (a) et (b) de la figure 7.17 représentent respectivement l'analyse tomographique et la distribution de la résistivité électrique pour l'anode refroidie par l'air

forcé. Les deux résultats indiquent que cette anode présente une bonne qualité par rapport aux deux autres anodes. L'image de la tomographie illustrée par la figure 7.17-(e), et l'image de la distribution de la résistivité indiquée sur la figure 7.17-(f) montrent que cette l'anode refroidie par l'air libre est de mauvaise qualité comparativement au refroidissement par l'air forcé ou dans un bain d'eau. Au contraire, l'anode refroidie dans un bain d'eau présente une qualité moyenne, les images (c) et (d) sur la figure 7.17 indiquent l'analyse tomographique et la distribution de résistivité électrique respectivement.

7.3.7 Impact du taux de chauffage sur la fissuration

Dans le tableau 7.1, une série de quatre anodes (26, 27, 28 et 29) sans mégot sont cuites à différents taux de chauffages (élevé, moyen, bas et un combiné d'élevé et bas). Les mêmes expériences ont été entreprises avec d'autres quatre anodes incluant certains pourcentages de mégots. Le temps de cuisson dépend du taux de chauffage utilisé (voir la figure 7.18).

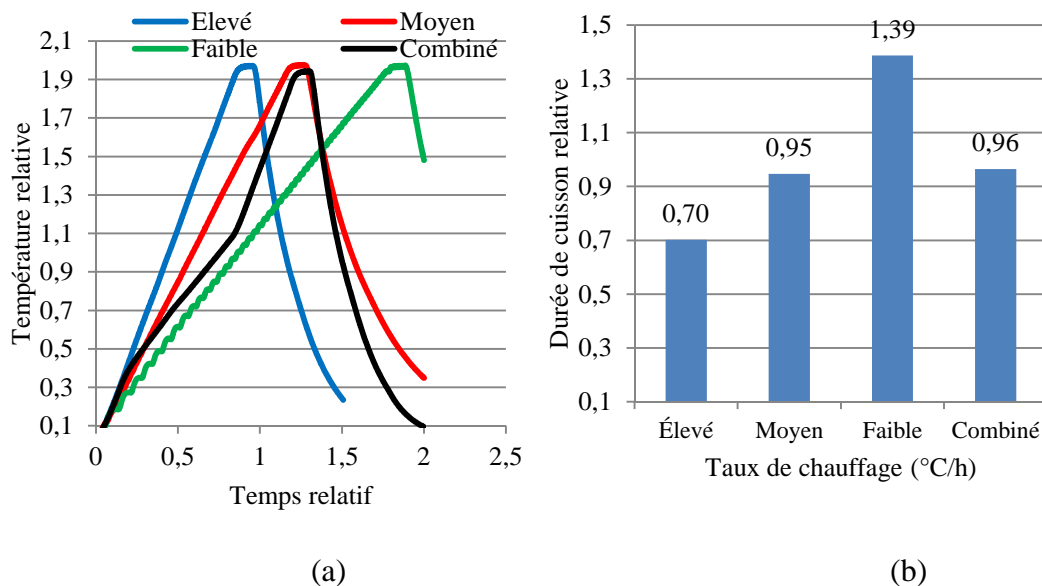


Figure 7.18 : Évolution de la cuisson à différents taux de chauffage, (a) profils de température, (b) temps de fonctionnement.

Le temps de cuisson avec un taux de chauffage bas n'est pas rentable comme opération industrielle alors que celui correspondant à un taux moyen et le taux combiné donnent une durée de cuisson très proche (1,83 % de différence, voir figure 7.18-(b), avec un avantage pour le taux combiné qui permet de dégager lentement les volatils et donne de bonnes qualités d'anode. Par contre, pour la cuisson à un taux de chauffage élevé, le dégagement des volatils est rapide, ce qui risque de créer des fissures. Les profils de cuissons pour les quatre taux de chauffages se trouvent illustrés par la figure 7.18-(a), ces profils montrent que pendant le refroidissement naturel des anodes, la diminution de la température est plus rapide dans le cas du taux de chauffage combiné que dans celui de moyen. Cela permet de gagner du temps pendant le refroidissement si un taux de chauffage combiné est utilisé. À la fin de l'opération, les anodes sont récupérées pour les caractériser à nouveau.

7.3.7.1 Évaluation de la qualité des anodes sans mégots

La caractérisation de quatre anodes fabriquées sans mégots (26, 27, 28 et 29, voir le Tableau 7.1) a été réalisée en déterminant plusieurs propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique et densité optique) et celles de qualité (densité de fissuration et % défauts). Cela se trouve indiqué par la figure 7.19.

Dans cette section, la tomographique n'a pas été employée pour l'analyse des anodes crues. La figure 7.19-(a) indique la résistivité électrique pour les quatre anodes crues, la densité apparente pour ces mêmes anodes est illustrée sur la figure 7.19-(c). Une différence de deux propriétés (densité apparente et résistivité électrique) entre ces quatre anodes crues a été constatée. L'effet du taux de chauffage sur la résistivité électrique et le pourcentage de défauts se trouvent illustrés sur la figure 7.19-(b). L'anode cuite à un taux de chauffage élevé présente beaucoup plus de défauts que celles cuites à des taux de chauffage moins élevés (bas et combiné). Au contraire, les anodes cuites avec des taux de chauffage combiné et faible ont une densité plus élevée que les autres anodes (cuites avec un taux de chauffage moyen et élevé), voir la figure 7.19-(d). La différence dans les propriétés des anodes crues ne permet pas de conclure que le taux de chauffage combiné a un effet considérable sur la qualité des anodes.

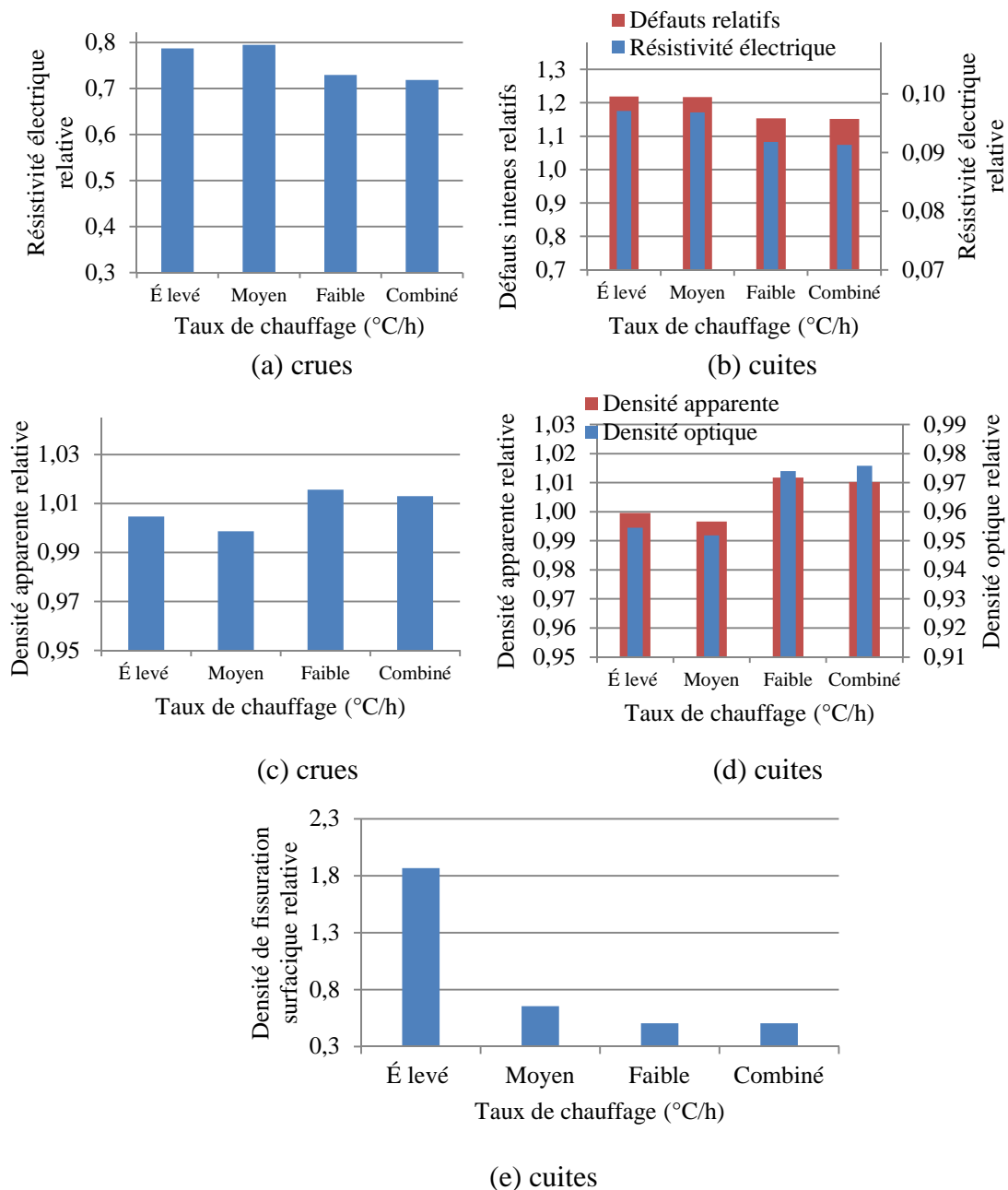


Figure 7.19 : Effet du taux de chauffage. (a) résistivité électrique crue, (b) % des défauts et résistivité électrique des anodes cuites, (c) densité apparente des anodes crues, (d) densité apparente et densité optique des anodes cuites, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

L'inspection visuelle de quatre anodes a été faite en déterminant la densité de fissuration surfacique. Les résultats montrent que l'anode cuite à un taux de chauffage élevé présente beaucoup de fissures surfaciques comparativement à celle cuite à un taux de chauffage combiné (voir figure 7.19-(e)).

La figure 7.20 illustre un exemple comparatif entre une anode cuite à un taux de chauffage élevé, moyen et combiné. La distribution de la résistivité électrique et l'analyse tomographique sont deux méthodes capables de donner la distribution des défauts dans les anodes cuites à différents taux de chauffage. La distribution de la résistivité électrique permet de visualiser les défauts internes pour trois taux de chauffage : une anode cuite à un taux de chauffage élevé, le deuxième est moyen et le dernier est combiné. Voir les images (b), (d) et (f) respectivement de la figure 7.20.

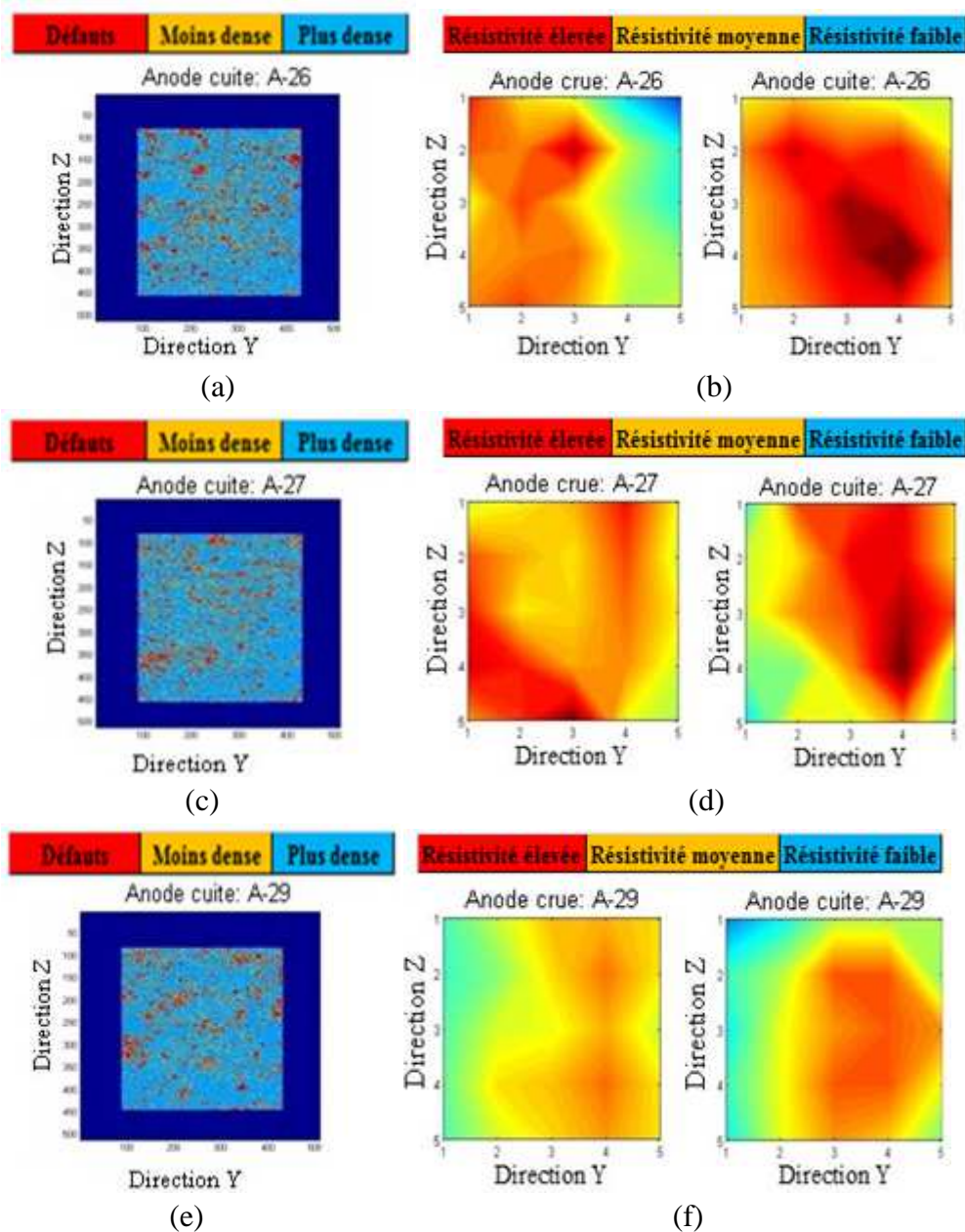


Figure 7.20 : Effet du taux de chauffage sur la qualité des anodes sans mégots. Distribution de la résistivité électrique : (a) taux de chauffage élevé, (c) moyen et (e) combiné. Analyse tomographique (b) taux de chauffage élevé, (d) moyen et (f) combiné.

Les résultats montrent que les anodes cuites à des taux de chauffage élevé et moyen (les images (b) et (d)) comportent plus de fissures ou de défauts par rapport à celle cuite à un taux de chauffage combiné (image (f)).

Les mêmes anodes sont analysées en utilisant la tomographie pour étudier le même problème (fissuration, pores). Sur la figure 7.20 les images (a), (c) et (e) montrent des images après traitement, Les résultats prouvent que l'utilisation d'un taux de chauffage élevé (image (a)) donne une anode avec beaucoup de fissures par rapport à l'anode avec un taux de chauffage combiné (image (c)). Raymond et al. [123] ont mentionné que la formation de macro-fissures pendant la cuisson est liée à la libération trop rapide des volatils qui, à son tour, est liée au taux de chauffage. Une faible vitesse de libération des volatils est nécessaire pour éviter la formation des fissures pour une qualité d'anode meilleure. Généralement, lorsque les propriétés physiques des anodes crues sont différentes, la conclusion sur l'effet de taux de chauffage sera difficile.

7.3.7.2 Évaluation de la qualité des anodes avec mégots

Les quatre anodes avec mégots (35, 37, 38 et 41, voir le tableau 7.1) ont été cuites à différents taux de chauffage (élevé, moyen, bas et un combiné entre élevé et bas). La figure 7.21 illustre les différents résultats de cette étude.

La caractérisation du problème de fissuration dans des anodes cuites à différents taux de chauffage a été effectuée.

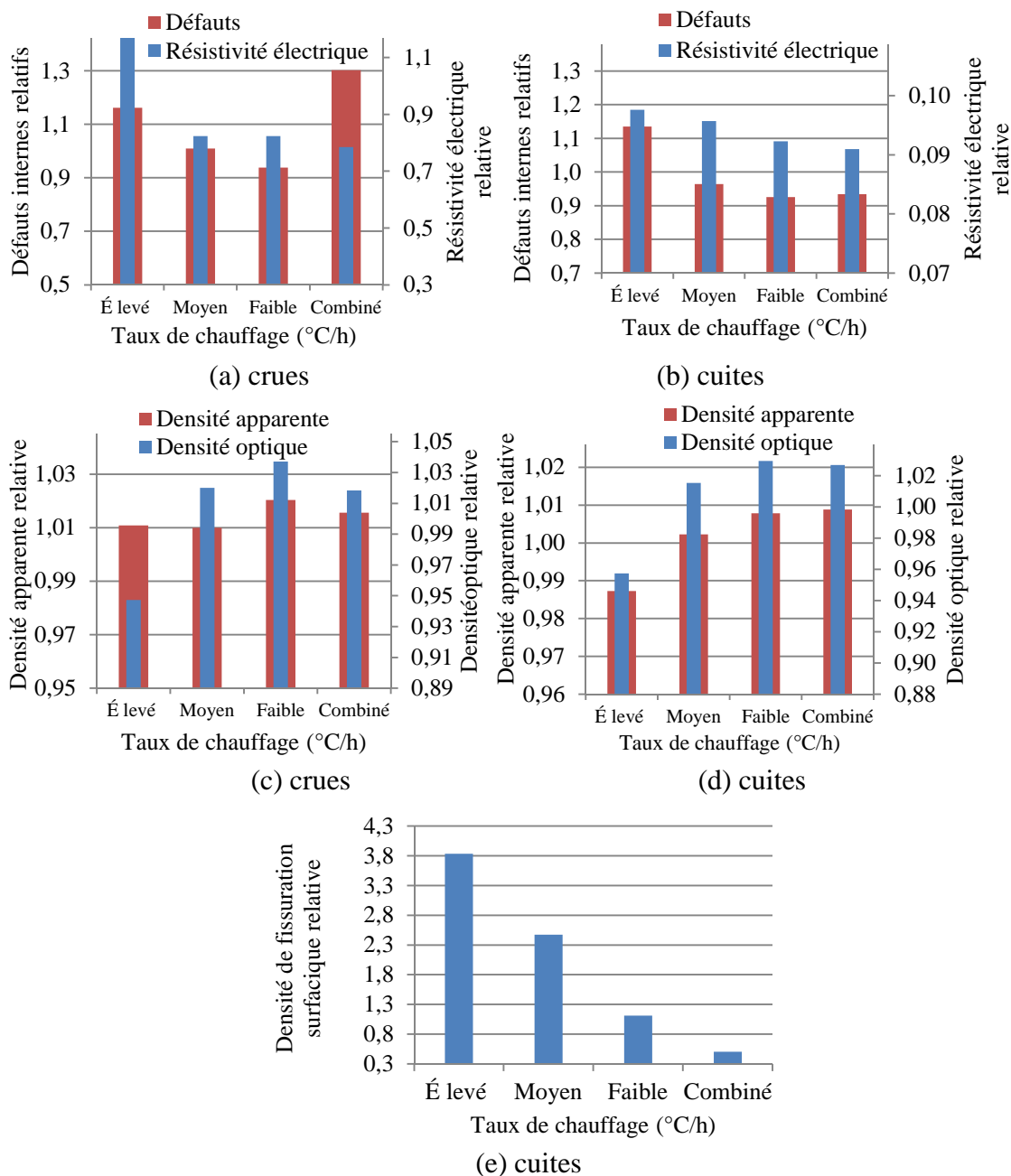


Figure 7.21 : Effet du taux de chauffage. (a)-(b) % des défauts et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement, (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

La densité de fissuration, la résistivité électrique, la densité optique, le pourcentage de défauts ainsi que la densité apparente sont déterminés pour évaluer la qualité de ces anodes. À l'état cru, la résistivité électrique (figure 7.21-(a)) et la densité apparente (figure 7.21-(c)) pour les quatre anodes de test sont un peu différentes. L'utilisation d'un taux de chauffage élevé (15 °C/h) provoque la formation de défauts (fissures) pendant la dé-volatilisation, cela donne une anode avec beaucoup de fissures. Malgré que l'anode crue utilisée pour l'expérience avec un taux de chauffage combiné présente plus de défauts que les autres anodes. Mais le pourcentage des défauts pour cette anode devient moins que toutes les autres anodes après la cuisson. La même anode (cuite avec un taux de chauffage combiné) présente une valeur faible de la résistivité électrique, voir la figure 7.21-(b). En revanche, une faible résistivité électrique a été enregistrée lorsqu'un taux de chauffage combiné est utilisé; dans ce cas, le dégagement des volatils s'effectue d'une manière lente pendant la dé-volatilisation. Par conséquent, on obtient une anode avec moins de fissures. En plus, la cuisson avec un taux de chauffage élevé d'une anode fabriquée avec des mégots (propriétés différentes que celles de coke frais) provoque plus de fissuration. Généralement, l'augmentation du taux de chauffage entraîne une augmentation de la vitesse de libération des volatils qui provoque le développement des fissures. L'augmentation de pression due aux volatils pendant la cuisson de l'anode provoque un risque de déformation ou même d'éclatement lors de la libération des substances volatiles comme cela a déjà été démontré par Wilkening [124].

La présence de la fissuration augmente la résistivité électrique (qui reste très élevée dans le cas d'un taux de chauffage moyen). Une mauvaise qualité d'une anode est peut-être

indiquée par la présence de fissures et/ou de pores, les deux cas expliquent la présence de défauts. La quantité d'anomalies dépend de plusieurs conditions, un taux de chauffage élevé pendant la cuisson provoque la formation de fissures et de pores.

La présence de ces deux anomalies entraîne une chute de la densité optique qui rend compte de la matière dans les objets (figure 7.21-(d)).

Par contre, une meilleure qualité d'anode (faible défaut et densité optique élevée) peut être obtenue en utilisant un taux de chauffage combiné. La densité apparente, qui est une propriété importante pour les anodes en carbones, a été également évaluée pour les anodes cuites sous diverses conditions. L'anode cuite à un taux de chauffage faible ou combiné présente une bonne densité apparente par rapport à celle cuite à un taux de chauffage élevé (voir la figure 7.21-(d)). Cela peut être expliqué en se référant aux pertes provoquées par la vitesse de dégagement des volatils dans le cas de taux de chauffage rapide et par la durée de cuisson (156 heures) dans le cas où un faible taux de chauffage est utilisé. L'inspection visuelle montre que la quantité de la fissuration surfacique augmente quand le taux de chauffage augmente (figure 7.21-(e)). La libération rapide des volatiles provoque la formation de fissures surfaciques. Les défauts internes peuvent être évalués en utilisant d'autres techniques.

La distribution de la résistivité électrique et celle des défauts (analyse tomographique) pour trois anodes cuites sous différents taux de chauffage (élevé, moyen et combiné) ont été présentées sous forme d'image afin de comparer l'effet de ce paramètre sur la qualité des anodes (voir figure 7.22).

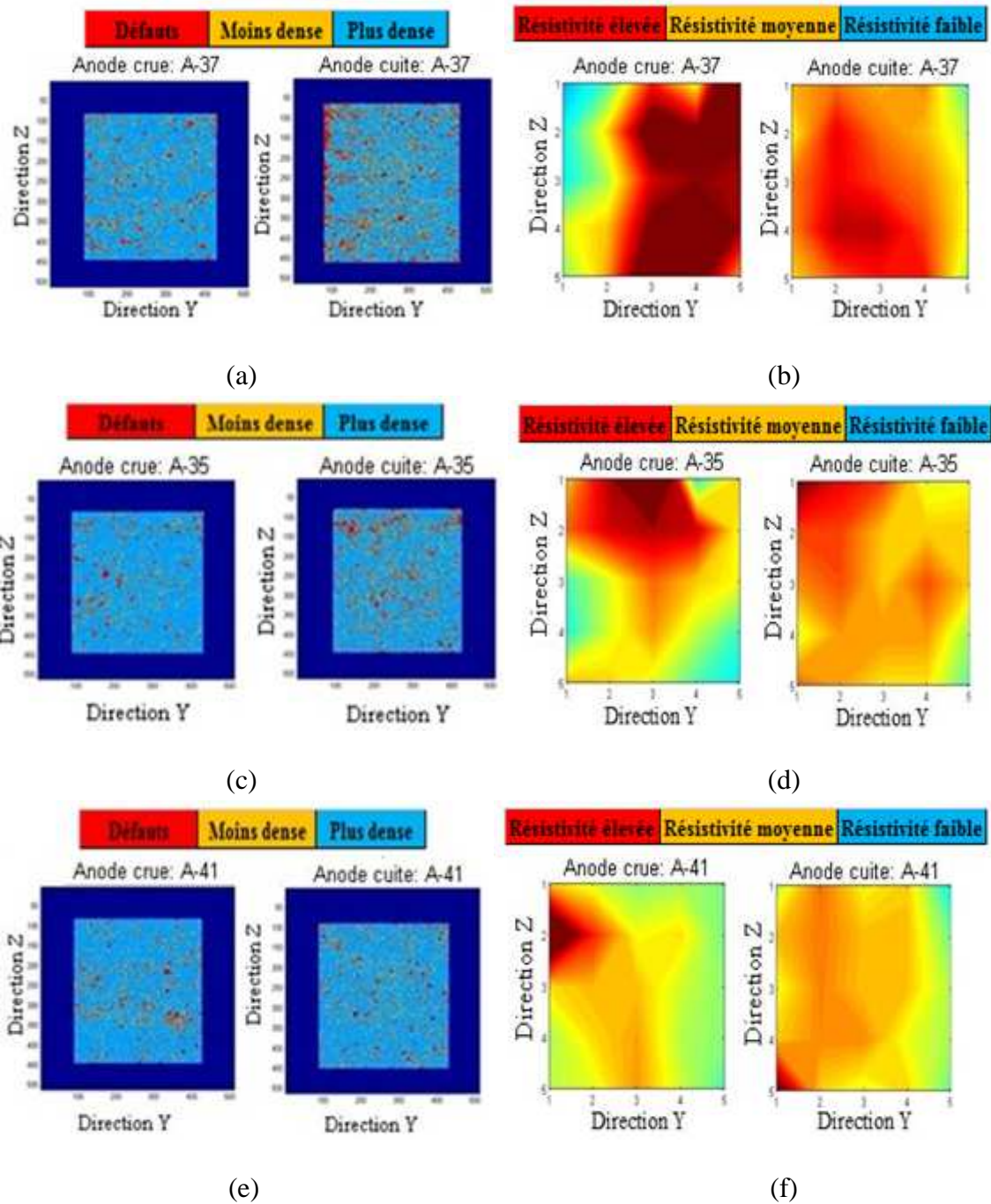


Figure 7.22 : Effet du taux de chauffage (anodes avec mégots). Distribution de la résistivité électrique : (a) taux de chauffage élevé, (b) moyen et (c) combiné. Analyse tomographique : (d) taux de chauffage élevé, (e) moyen et (f) combiné.

La comparaison entre ces trois cas montre clairement que l'anode cuite à un taux de chauffage élevé présente plus de défauts (figure 7.22-(b)) que celles cuites avec des taux de chauffage moyen (figure 7.22-(d)) et combiné (figure 7.22-(f)). Cela confirme les résultats trouvés à partir des propriétés mesurées.

Une autre technique a été employée pour détecter les défauts dans les anodes fabriquées ; il s'agit de la tomographie. Selon les résultats trouvés, l'anode cuite à un taux de chauffage élevé présente beaucoup de défauts (figure 7.22-(a)) comparativement à celle cuite à un taux de chauffage moyen (figure 7.22-(c)) ou combiné (figure 7.22-(e)). Cela peut être expliqué par la formation de fissures ou de pores suite à la sortie violente des volatils pendant la cuisson sous un taux de chauffage élevé. En plus, dans une anode constituée de coke frais et des mégots (facile de former des fissures dans un milieu avec des propriétés différentes). Les résultats des travaux réalisés par Fischer et Killer [125] montrent que les paramètres de cuisson ont une influence primordiale sur la qualité finale des anodes. L'utilisation d'un taux de chauffage élevé entraîne un taux de rejet (anodes non conformes) inacceptable et une augmentation de la consommation d'énergie dans l'électrolyse tandis qu'un taux de chauffage plus faible conduit à une faible production des anodes. Les mêmes chercheurs sont arrivés à conclure que le taux de chauffage maximum souhaitable se situe entre 10 et 14 °C/h (cela reste dépendant de la matière première et des dimensions de l'anode).

7.3.8 Niveau de cuisson et fissuration

L'objectif de cette partie est d'essayer de comprendre pendant quelle période de cuisson, le problème de fissuration commence à se développer. Pour cette raison, six anodes ont été utilisées (49, 51, 57, 58, 59 et 60, voir le tableau 7.1). L'opération de cuisson a été arrêtée à plusieurs niveaux : 200 °C, 300 °C, 400 °C, 600°C, 800 °C et 1050 °C. Chaque expérience a été arrêtée sans temps de maintien, à l'exception de la dernière opération (1050 °C) ayant un temps de maintien de huit heures. Les profils de température correspondant à ces tests sont enregistrés par le biais d'un thermocouple placé sur la surface de l'anode. La figure 7.23-(a) exprime l'évolution de la température pour chaque niveau de cuisson. La durée de chaque expérience a été évaluée. La figure 7.23-(b) montre le temps nécessaire pour chaque niveau de cuisson.

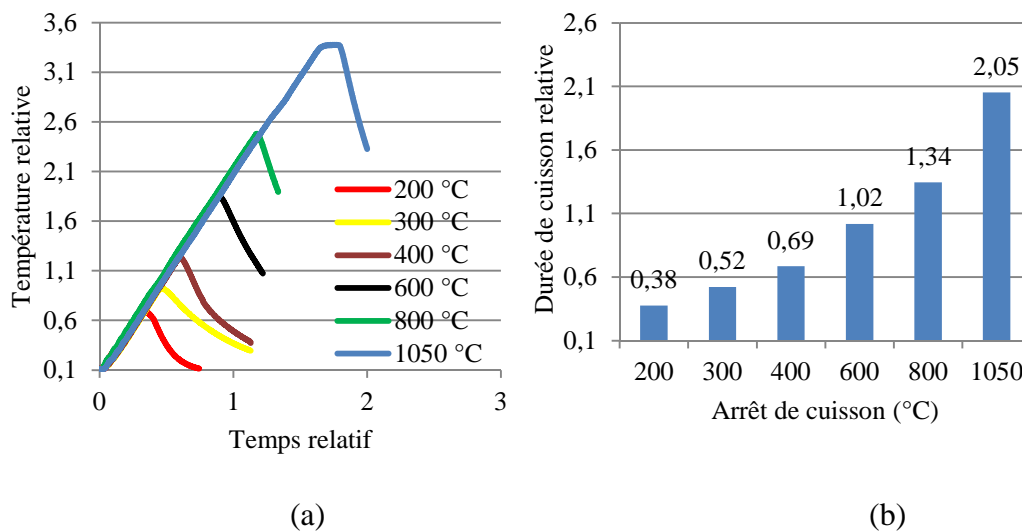


Figure 7.23 : Déroulement de l'opération pour différents niveaux de cuisson. (a) profils de la température, (b) durée de cuisson.

La caractérisation de ces anodes a été faite par la détermination de leurs propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique et densité optique) et celles exprimant la qualité (densité de fissuration et défauts). Les résultats de cette partie sont illustrés sur la figure 7.24. À l'état cru, les anodes ont des propriétés (résistivité électrique figure 7.24-(a) et densité apparente figure 7.24-(c)) plus ou moins semblables.

La cuisson a été arrêtée, pour chaque expérience, à un niveau bien déterminé. Les propriétés de l'anode ont été évaluées dans le but de déterminer sa qualité. La figure 7.24-(b) représente la variation du pourcentage de défauts (pics rouges) et la résistivité électrique (pics bleus) après la cuisson. Les faibles pourcentages de défauts sont enregistrés pour les anodes cuites jusqu'à 200 °C et 300 °C. Cela signifie que, à ce moment-là, il n'y a pas de formation de fissures et leur résistivité électrique est diminuée par rapport à l'état cru. Le changement d'état de brai du solide vers le liquide provoque la diminution de la résistivité électrique. Par contre, l'anode cuite jusqu'à 400 °C est caractérisée par une résistivité élevée et un pourcentage de défaut qui a augmenté par rapport à l'état cru. Cela signifie que la formation des défauts commence pendant cette étape. Cela peut être expliqué par le fait que le brai se volatilise au cours de cette période. La formation de la fissuration par le dégagement des volatils provoque l'augmentation de la fissuration. L'anode cuite jusqu'à une température de 600°C présente encore plus de défauts par rapport aux autres anodes, mais avec moins de résistivité.

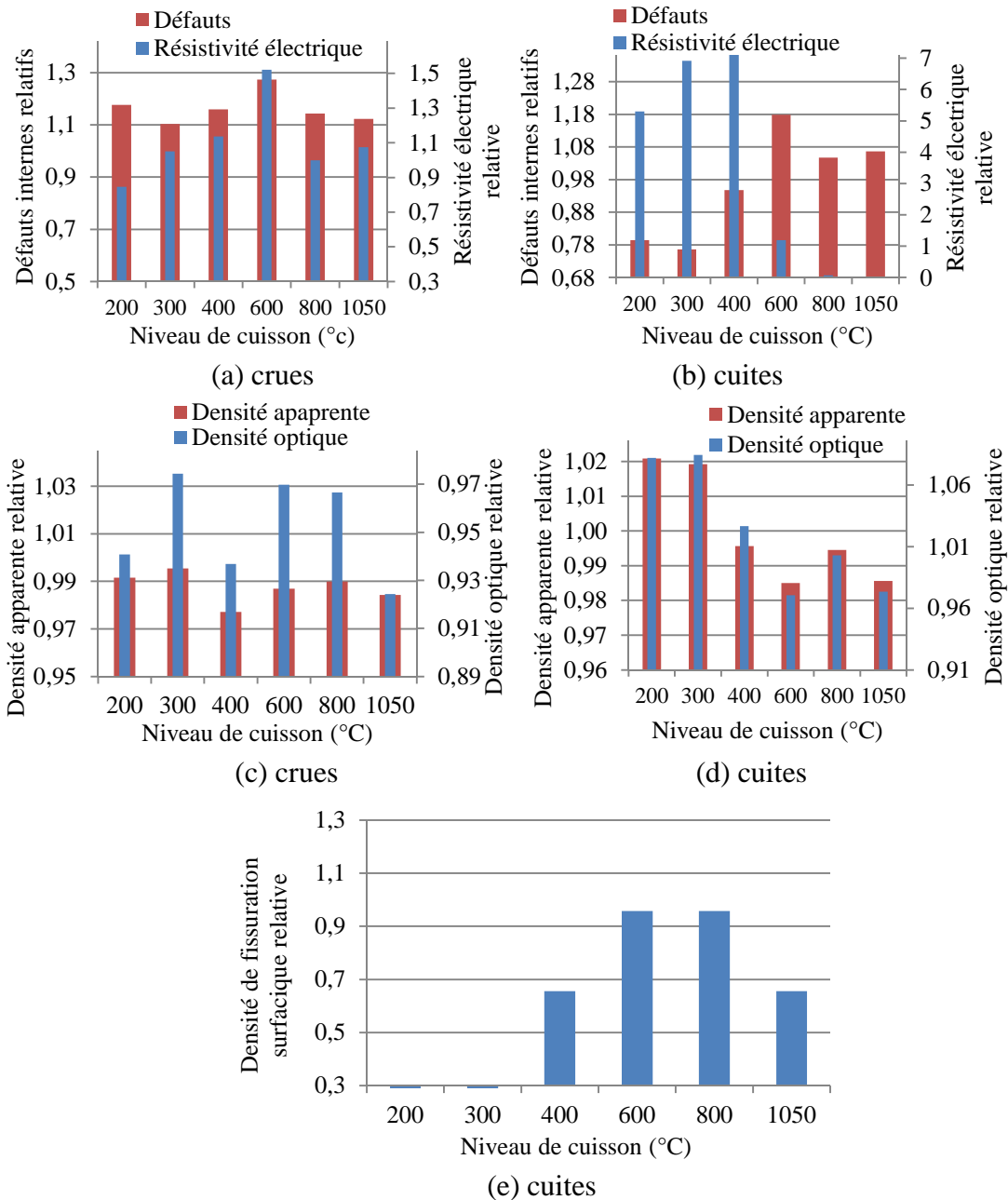


Figure 7.24 : Caractérisation des anodes cuites à différents niveaux de cuisson. (a)-(b) % des défauts internes et résistivité électrique dans les anodes crues et cuites respectivement, (c)-(d) densité apparente et densité optique des anodes crues et cuites respectivement (e) densité de fissuration surfacique des anodes cuites.

Au-delà de 400 °C, la matrice de l'anode devient de plus en plus conductrice, cela entraîne une diminution de la résistivité électrique. À 800 °C et à 1050 °C, les anodes présentent des pourcentages de défauts et des résistivités électriques similaires, mais moins importantes que celle relatifs à 600 °C. On peut dire que le problème de la fissuration commence à se développer au-delà de 300 °C et se poursuit jusqu'à 600 °C. Il correspond à la période de dégagement des volatils.

La figure 7.24-(d) illustre la variation de la densité optique (pics bleus) et celle de la densité apparente (pics rouges) des anodes cuites. Les deux premières anodes ont des densités élevées (jusqu'à 300 °C, la structure de l'anode n'est pas encore changée), cela peut être expliqué par la quantité de défauts qui est plus faible dans ces deux anodes. Par contre la densité optique chute progressivement lorsque le niveau de cuisson monte, à l'exception de 600 °C où la densité est faible par rapport aux deux dernières anodes (800 °C et 1050 °C). Cela peut être expliqué par la présence des défauts dans cette étape. Cela peut être confirmé par la densité apparente qui diminue graduellement avec le niveau de cuisson tel qu'illustré sur la figure 7.24-(d). Ogden [118] a montré que l'évolution de la structure et de la densité pendant la cuisson passe par trois étapes. La première étape, à une température inférieure à 300 °C, correspond à un petit changement au niveau de la structure et une diminution de la densité. Entre 300 °C et 600 °C, la densité et l'interface coke-brai subissent un changement considérable. Au-delà de 600 °C, il y a une faible évolution au niveau de l'interface (brai-coke) est observée tandis que la densité reste presque constante.

Concernant l'investigation visuelle de la fissuration surfacique (figure 7.24-(e)). et d'après les résultats trouvés, les anodes cuites jusqu'à 200 °C et 300 °C, ne contiennent pas de fissures. À ces deux températures, le brai n'a pas encore commencé à se volatiliser suite à l'absence de fissures. Au-delà de cette étape, la fissuration surfacique commence à se manifester, avec une quantité de fissures plus importante constatée vers à 600 °C. Cela confirme encore une fois que le problème de la formation de la fissuration se propage entre 300 °C et 600 °C, ce qui correspond à l'étape de dé-volatilisation.

La qualité de toutes les anodes cuites à différents niveaux de cuisson est analysée en utilisant la distribution de la résistivité électrique et la tomographie. Les données de cette étude sont illustrées par des images données par la figure 7.25. Trois exemples, donnés à titre de comparaison, représentent certains niveaux de cuisson étudiés précédemment. Les images (b), (d) et (f) de la figure 7.25 indiquent la distribution de la résistivité électrique pour des anodes cuites à 200 °C, 600 °C et jusqu'à la température finale de cuisson. L'image de la figure 7.25-(b) montrent que l'anode avec un niveau de cuisson à 200 °C présente des zones de résistivité électrique moyennement élevée. Cela explique que l'anode est encore à l'état cru avec une conductivité électrique faible. Par contre, à 600 °C (figure 7.25-(d)), les volatils ont déjà commencé à sortir, ce qui provoque des fissures et par conséquent, l'augmentation de la résistivité électrique. La dernière image (figure 7.25-(f)) présente la qualité d'une anode cuite jusqu'à 1050 °C.

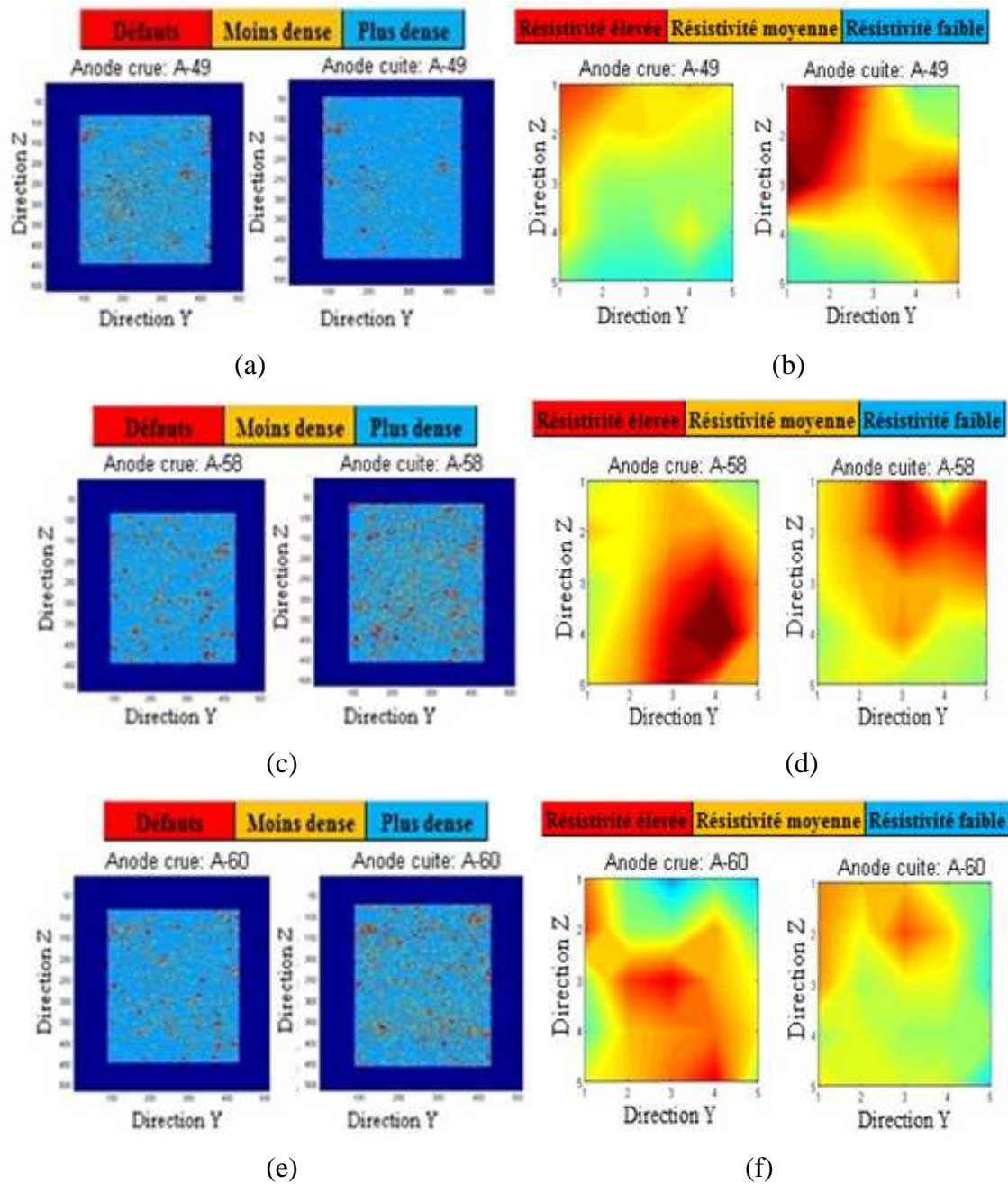


Figure 7.25 : Qualité des anodes à différents niveaux de cuisson. Distribution de la résistivité électrique, (b) niveaux de cuisson à 200 °C, (d) à 600 °C et (f) à 1050 °C. Analyse tomographique : (a) niveaux de cuisson à 200 °C, (c) à 600 °C et (e) à 1050 °C.

Les résultats montrent qu'à ce niveau de cuisson, l'anode est devenue plus conductrice que les anodes précédentes ; ce cas conduit à une anode moins résistive.

L'analyse tomographique est illustrée à travers les images (a), (c), (e), de la figure 7.25. L'anode cuite jusqu'à 200 °C (figure 7.25-(a)) a moins de défauts. à ce stade de cuisson, la dé-volatilisation n'as pas encore commencé. Au contraire, les anodes cuites jusqu'à 600 °C et 1050 °C indiquées par les images (c) et (e) de la figure 7.25 respectivement présentent plus de défauts par rapport leur état initial (cru).

7.3.1 Corrélation entre les propriétés de l'anode et la qualité des anodes

Les anodes ont été caractérisées par la détermination de leurs propriétés physiques (densité apparente, résistivité électrique et densité optique). L'évaluation de la quantité de défauts présente dans chaque anode permet de donner une idée globale sur leurs qualités.

Les graphes (a) et (b) de la figure 7.26 montrent la variation des défauts en fonction de la résistivité électrique correspondante pour les anodes crues et cuites, respectivement. Les résultats montrent que les faibles résistivités sont enregistrées lorsque l'anode a moins de défauts (pour les anodes cuites) tandis que les anodes caractérisées par la présence d'une quantité considérable de défauts ont tendance à avoir des résistivités élevées. Généralement, les pores ou les fissures sont considérés comme des obstacles (discontinuité) au passage du courant. Cette situation conduit à une anode avec une résistivité électrique élevée. Au contraire, lorsqu'une anode est caractérisée par une faible quantité de défauts, sa densité optique est plus grande (moins de vide).

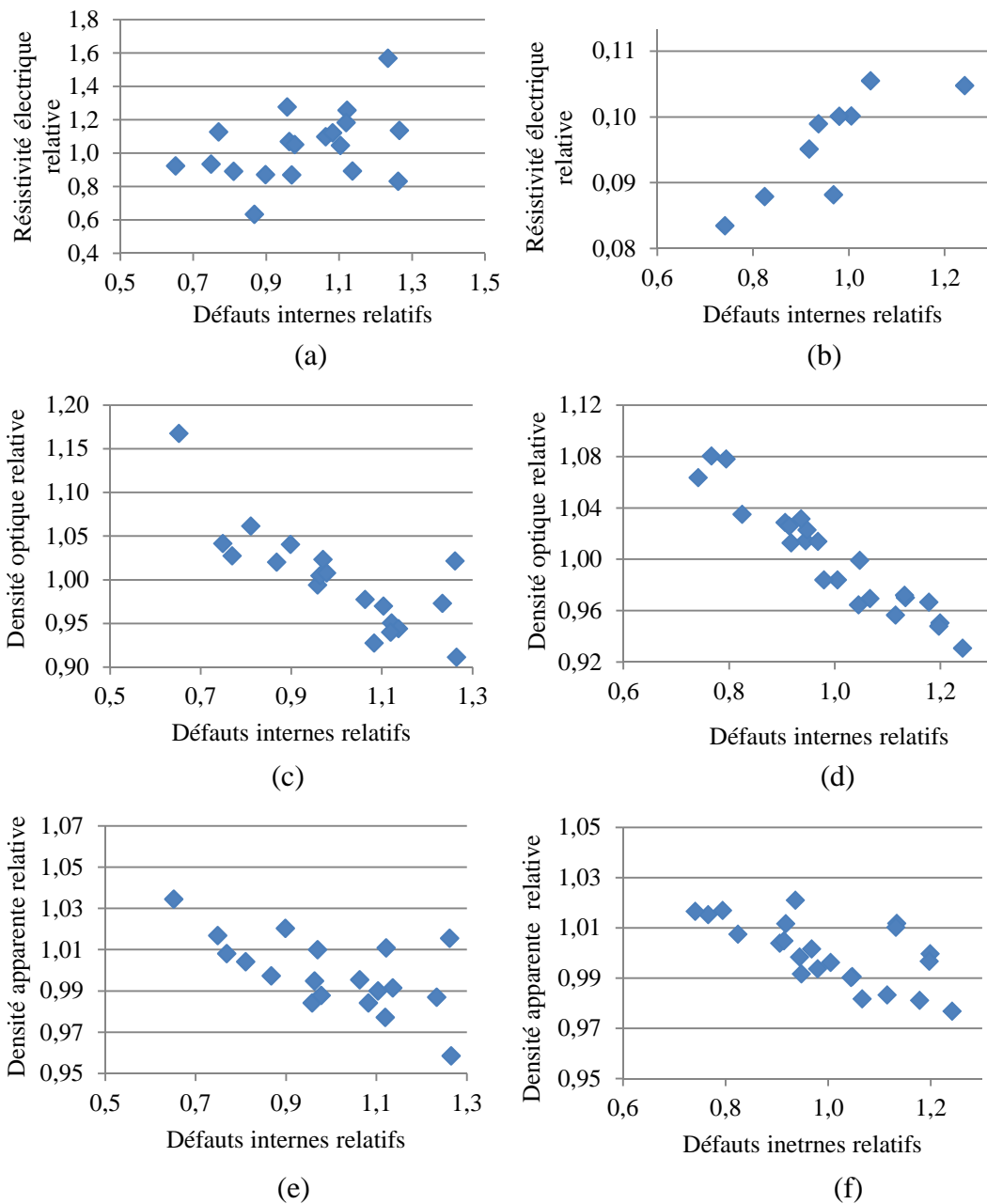


Figure 7.26 : Corrélations entre les propriétés de l'anode et les défauts internes. (a) et (b) défauts vs résistivité dans les anodes crues et cuites respectivement, (c) et (d) défauts vs densité optique dans les anodes crues et cuites respectivement, (e) et (f) défauts vs densité apparente dans les anodes crues et cuites respectivement.

Cette même propriété peut être augmentée lorsque les défauts diminuent, figure 7.26-(c) et (d) des anodes crues et cuites, respectivement). Généralement, la densité des anodes crues en fonction de défauts n'est pas bien claire.

Habituellement, la relation qui relie la densité apparente aux défauts des anodes a une tendance linéaire. Lorsqu'une anode possède beaucoup de défauts, sa densité apparente est relativement faible (plus de pores ou de fissures) contrairement à, une anode avec une faible quantité de défauts, pour laquelle la densité apparente est élevée. Cela est approuvé par les résultats illustrés sur la figure 7.26-(e) pour les anodes crues et par la figure 7.26 -(f) pour les anodes cuites.

7.3.2 Mesure de la résistivité électrique pendant la cuisson à différents taux de chauffage

Plusieurs anodes sont fabriquées sous les mêmes conditions d'opération et avec la même matière première. Quatre anodes (35, 37, 38 et 41, voir tableau 7.1) ont été utilisées pour mesurer la résistivité électrique pendant leurs cuissons en utilisant différents taux de chauffage (élevé, moyen, faible et combiné). La mesure du voltage pour plusieurs points (répartis sur la surface de l'anode d'après la figure 7.4-(b)) des deux côtés de l'anode permet d'estimer la résistivité électrique en faisant passer un courant électrique de 5 ampères. Les mesures ont été faites à plusieurs reprises au fur et mesure que la cuisson avançait. La moyenne des quatre cas d'évolution de la résistivité électrique et leurs écarts types pour les différents taux de chauffage utilisés pendant la cuisson sont illustrés et présentés sur le même graphique (voir la figure 7.27).

L'évolution de la résistivité électrique moyenne pour les différents taux de chauffage est illustrée par la figure 7.27. Le rouge indique l'évolution de la résistivité électrique pour un taux de chauffage élevé tandis que le bleu est pour un taux de chauffage moyen, les taux de chauffage faible et combiné sont représentés par les courbes en vert et en violet, respectivement. Les résultats pour les taux de chauffage moyen et faible montrent qu'il y a deux étapes où la résistivité a augmenté.

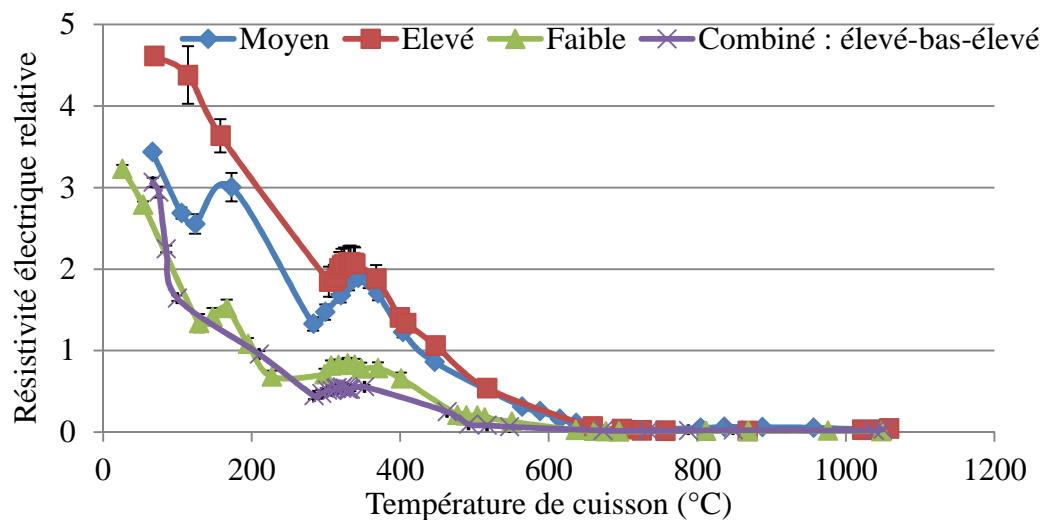


Figure 7.27 : Évolution de la résistivité électrique moyenne en fonction de la température de cuisson pour différents taux de chauffage, rouge : élevé, bleu : moyen, vert : faible, violet : combiné.

La première augmentation se situe entre 130 °C et 165 °C et ce, pour les deux taux de chauffage moyen et faible, qui peut être expliqué par la faible augmentation de la température de cuisson par rapport aux deux autres cas (élevé et combiné) qui sont relativement rapides et pour lesquels cette augmentation n'est pas observée. La deuxième augmentation de résistivité, qui est aussi la seule augmentation observée pour les autres cas

de taux élevé et combiné, correspond à un intervalle de température entre 290 °C et 360 °C, qui représente la phase de dévolatilisation d'une partie du brai qui provoque la formation des fissures et par conséquent, une augmentation de la résistivité électrique. Ce phénomène a été observé pour tous les taux de chauffage utilisés dans cette étude. André sen et al. [126] ont indiqué dans une étude sur la dévolatilisation du brai qu'une légère perte de masse se produisait avant 300 °C lorsqu'un taux de chauffage modérément lent était utilisé. Une perte significative de matières volatiles se produit au-delà de 300 °C avant l'apparition rapide de formation de la mésophase à 400 °C. À 450 °C, la formation de mésophase est presque complète.

Si l'expérience a été regardée aussi en fonction du temps, la durée dévolatilisation pour un taux de chauffage faible prend plus du temps, elle commence après 18 heures de cuisson et peut durer 13 heures. Tandis que la cuisson à un taux de chauffage combiné les volatiles commencent de sortir après 24 heures de cuisson et continuer pour 6 heures. Une durée de 5 heures de dévolatilisation a été enregistrée lorsqu'un taux de chauffage moyen a été utilisé (les volatiles commencent de sortir après 23 heures de cuisson). Lors de l'utilisation d'un taux de chauffage élevé, la durée de dévolatilisation est courte (4 heures), la libération des volatiles commence en retard (après 25 heures de cuisson) par rapport aux autres taux de chauffage.

7.4 Effet des paramètres d'opération sur la qualité des anodes (laboratoire/usine)

Plusieurs tests d'investigation du problème de fissuration dans les anodes en carbone ont été réalisés, soit au niveau industriel ou dans le laboratoire. L'objectif

principal de ces travaux est d'identifier l'impact de différents paramètres (matière première, procédés de fabrication et phase de cuisson) sur la qualité finale de ces anodes.

Une synthèse globale des résultats de ces études entre l'industrie et le laboratoire est nécessaire. Ce rapprochement permet de donner une idée détaillée et complète sur l'effet de chaque paramètre dans la chaîne de production de ces anodes. En plus, cela permet de connaître la gamme d'influence de ces paramètres de fonctionnement pour une optimisation future.

1. La matière première : la préparation de la pâte est considérée comme la première étape qui influence la qualité des anodes. Deux paramètres ont été étudiés dans cette phase. Il s'agit des pourcentages de mégots et de brai. Les résultats montrent que trop de mégots dans la matière première provoquent une augmentation de la fissuration. Le même test a été fait au niveau industriel ; en augmentant la quantité de mégots, les anodes développent plus de fissuration. Au laboratoire, l'augmentation (d'une manière modérée) du brai dans les anodes probablement aide à améliorer leur qualité. Au niveau industriel, la source du brai a une influence non négligeable sur la qualité finale des anodes. Cette influence peut être due à la composition chimique du brai utilisé.
2. Le procédé de fabrication : il est la deuxième étape dans la chaîne de production des anodes. Selon les expériences effectuées, le temps de vibration et la pression de compaction ont une influence sur la qualité des anodes en carbone. Que ce soit au niveau industriel ou en laboratoire, l'augmentation de ces deux paramètres en excès provoque une mauvaise qualité d'anodes (beaucoup de fissures sont formées).

3. La phase de cuisson : elle est considérée comme la dernière étape dans la fabrication des anodes. Les tests effectués dans l'usine (dans cette étape) montrent que le niveau de cuisson dans l'alvéole a un impact considérable sur l'apparition de fissures. Au niveau du laboratoire, l'étude de l'effet du taux de chauffage indique que l'augmentation de ce paramètre entraîne plus de fissures. La meilleure qualité d'anode a été obtenue en utilisant un taux de chauffage combiné.

7.5 Conclusions

Ce chapitre était consacré à la présentation des résultats de plusieurs anodes fabriquées avec différentes matières premières et sous diverses conditions. Cela est dans l'objectif de connaître l'effet de différents paramètres sur le problème de la fissuration.

Certains paramètres sont contrôlés par les matières premières (mégots, brai et fractions des particules). L'utilisation d'un pourcentage élevé de mégots provoque des défauts. L'augmentation (quantité modérée) de la quantité de brai aide à améliorer la qualité des anodes. Les procédés de fabrication ont été contrôlés par le temps de vibro-compaction, la pression et le procédé de refroidissement. Les résultats indiquent que la quantité de défauts augmente lorsque le temps de vibration dépasse celui correspondant à une anode standard. En ce qui concerne la pression de compaction, une mauvaise qualité des anodes peut être obtenue en utilisant une pression insuffisante. Parmi les trois techniques de refroidissement (air libre, air forcé et bain d'eau), une meilleure qualité d'anode est le résultat de l'utilisation d'un refroidissement par l'air forcé.

Certains autres paramètres du procédé de cuisson (taux de chauffage et niveau de cuisson) qui ont un impact sur la fissuration ont également été analysés. L'étude montre

que l'utilisation d'un taux de chauffage combiné permet d'avoir une bonne qualité d'anode comparativement à un taux de chauffage élevé. L'arrêt de cuisson aux différents niveaux de cuisson a permis la possibilité d'identifier l'étape dans laquelle la fissuration se développe. Les propriétés des anodes et leurs qualités (fissures et défauts) ont été corrélées. L'augmentation de la résistivité électrique correspond à l'augmentation des défauts internes. La densité apparente et la densité optique sont inversement proportionnelles à la quantité de fissuration.

Le dernier point dans ce chapitre consistait à suivre l'évolution de la résistivité électrique pendant la cuisson. L'étude montre qu'il y a toujours une diminution de ce paramètre à l'exception de l'étape de dévolatilisation, où une augmentation de la résistivité a été enregistrée. Cela est expliqué par le dégagement des volatils qui provoque la formation de la fissuration.

Chapitre 8

Conclusions générales et recommandations

8.1 Conclusions

La définition de ce sujet de thèse a permis d'éclairer les objectifs et la mise au point d'une méthodologie dans le but de réaliser ces objectifs. Une synthèse bibliographique a permis d'analyser les différents travaux réalisés dans le même domaine. Une partie a été consacrée à l'explication des différentes méthodes et techniques utilisées pour la réalisation de ce projet.

Dans la partie des résultats, la microscopie optique et l'analyse d'image sont des techniques capables de donner des informations sur la structure et sur les mécanismes de la fissuration d'un échantillon cuit. Ces informations peuvent être qualitatives ou quantitatives. La caractérisation qualitative (par la microscopie optique) de la fissuration présente dans un échantillon a été réalisée en deux étapes. La première étape a consisté à identifier et à analyser le mécanisme de formation des fissures surfaciques. Les analyses ont permis de conclure que l'origine des fissures se situe au milieu, puis les fissures se développent et se propagent vers les extrémités où elles deviennent rétrécies. Dans la deuxième étape, l'étude a consisté à comprendre le mécanisme de formation des fissures à l'intérieur de l'échantillon et le sens de leur propagation. Les fissures ont des formes

différentes (fermées, ouvertes, en forme de Y, en forme de zigzag). Certaines sont même localisées dans les particules et d'autres entre le brai et le coke. La caractérisation quantitative a été réalisée selon plusieurs approches. L'une des approches est la détermination du pourcentage de fissuration (par rapport la surface totale analysée). Une autre approche consiste à déterminer la distribution de la largeur des fissures le long de sa longueur. Ce qui permet de donner une idée générale sur la formation de ces fissures.

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour la caractérisation d'une anode crue industrielle. Certaines propriétés physiques ont été déterminées dans le but d'obtenir une relation qui les relie avec la formation de la fissuration. Les résultats montrent que les zones les plus denses sont caractérisées par une faible résistivité électrique et une porosité faible. L'application de la technique de distribution de la résistivité sur des lignes et des périmètres de mesures a permis de localiser les zones les plus résistives. La caractérisation de ces deux zones, à l'aide de la microscopie optique et de la technique d'analyse d'image, a montré que l'augmentation de la résistivité est bien provoquée par l'existence des fissures et des pores.

La caractérisation du problème de fissuration peut aussi être réalisée en utilisant des techniques qui regardent la structure et la morphologie (microscopie optique et microscopie électronique à balayage). D'autres s'intéressent à l'investigation de défauts à l'échelle réelle (tomographie et ultra-son). Ces techniques donnent des informations sans destruction des échantillons, et elles permettent d'identifier, localiser et évaluer les défauts internes.

Plusieurs anodes ont été fabriquées dans le laboratoire à UQAC dans l'objectif d'étudier l'impact des différents paramètres sur le problème de fissuration. Le procédé de refroidissement des anodes crues a été simulé et les résultats de simulation ont été validés expérimentalement. Les profils de température ont été mesurés par le biais d'un thermocouple placé à la surface de l'anode. Cela a permis de calculer la vitesse de refroidissement et le stress thermique à la surface de l'anode. Les résultats permettent de conclure que le type de coke et le temps de compaction utilisés ont une influence sur le profil de température et par conséquent ont un effet sur la vitesse refroidissement.

L'impact de plusieurs paramètres sur la fissuration a été étudié. L'analyse des résultats montre que l'utilisation d'un pourcentage de mégots excessif provoque des défauts. Une quantité optimale de brai aide à minimiser les défauts internes des anodes. En ce qui concerne les paramètres de procédés, les résultats indiquent que les défauts augmentent lorsque le temps de vibration dépasse celui d'une anode standard. Pour la pression de compaction, une mauvaise qualité des anodes peut être obtenue en utilisant une pression insuffisante. Parmi les trois techniques de refroidissement (air libre, air forcé et bain d'eau), celle par air forcé donnait une meilleure qualité d'anode.

Concernant les paramètres de cuisson, un taux de chauffage combiné permet d'avoir une bonne qualité d'anode comparativement à un taux de chauffage élevé et moyen. L'arrêt de cuisson aux différents niveaux a donné la possibilité d'identifier l'étape dans laquelle la fissuration peut se développer. Des corrélations entre les propriétés de l'anode et celles de la qualité ont été établies. L'augmentation de la résistivité électrique correspond à l'augmentation des défauts internes.

Le dernier point dans cette partie consiste à suivre l'évolution de la résistivité électrique pendant la cuisson pour but d'identifier à quelle étape la fissuration se développe. L'étude montre qu'il y a toujours une diminution de ce paramètre durant la cuisson à l'exception de l'étape de dé-volatilisation où une augmentation de la résistivité électrique a été enregistrée. Cela s'explique peut-être par le dégagement des volatils qui provoque la formation de la fissuration.

Une campagne de mesure industrielle sur la qualité des anodes a été effectuée où les anodes de test ont été fabriquées par différentes matières premières et sous diverses conditions. L'analyse des résultats de cette campagne indique qu'il y a trois types de fissures qui peuvent se développer dans les anodes denses: des fissures horizontales, verticales et inclinées. La distribution du problème de fissuration dans les anodes montre que le type horizontal est prédominant, avec une localisation préférentielle au milieu de l'anode et dans la partie qui se trouve au-dessous des bouchons. L'effet de plusieurs paramètres sur le problème de la fissuration a été étudié. Au niveau de la matière première, le pourcentage de mégots reste un paramètre non négligeable qui peut créer la fissuration, sans oublier la qualité et le type de brai. Dans l'étape de fabrication des anodes, les résultats montrent que l'augmentation de temps de vibration de sept secondes accentue considérablement le développement des fissures. Un autre facteur influençant l'apparition des fissures est l'utilisation d'une pression élevée lors de la mise en forme du bloc d'anode pendant la compaction de la pâte. Dans l'étape de la cuisson, qui est une étape critique pour le problème de la fissuration, on peut citer le niveau de l'enfournement des anodes

dans l'alvéole (rangs), qui reste le paramètre dont l'influence est la plus prononcée dans toute la chaîne de production.

En final, la qualité des anodes en carbone pour l'industrie d'aluminium dépend de plusieurs paramètres répartis sur toute la chaîne de production. La minimisation de problème de fissuration de ces anodes demande une optimisation des paramètres d'opération et de cuisson avec l'utilisation d'une granulométrie et composition compatibles de la matière première.

8.2 Recommandations

Plusieurs études ont été réalisées dans ce projet. Toutes les parties ont le même objectif global qui est la compréhension du problème de la fissuration dans les anodes en carbone et la détermination de l'impact de différents paramètres sur ce problème. À la fin de ce projet, certains points peuvent être proposés comme des perspectives de recherche pour les futures études.

1 Un pourcentage important (20 à 30 %) des mégots est ajouté aux matières premières pour la production d'une anode en carbone. La qualité de ces anodes dépend fortement de la qualité (hard ou soft) et de la quantité des mégots utilisés. Une investigation sur le rapport qualité/quantité des mégots dans la recette permettrait d'améliorer la qualité des anodes en général et de minimiser le problème de la fissuration en particulier.

2 Le comportement de l'anode, pendant la compaction, est soumis à plusieurs contraintes (axiale et radiales) sous forme de pressions transférées du moule vers la pâte de l'anode qui en mouvement. Dans une telle situation, des stress se développent dans le bloc

d'anode. L'évaluation de ces contraintes (axiale et radiales) aiderait à donner une idée sur le stress engendré dans l'anode qui sera transformé sous forme de fissures pendant la phase de cuisson.

3 L'évaluation du comportement (élasticité/plasticité) de la pâte pendant la cuisson à différents niveaux de cuisson permettrait de mieux comprendre l'évolution des défauts (pores/fissures). Cette évolution reste fonction de la température de cuisson. L'étape de ramollissement du brai reste une phase intéressante à caractériser (fissure).

4 L'étude effectuée sur le refroidissement des anodes crues montre que la technique avec l'air libre provoque plus de défauts que les autres (bain d'eau et air forcé). Un travail complémentaire d'investigation sur cette technique (air libre) serait intéressant pour comprendre le comportement de l'anode pendant l'étape de refroidissement à l'état cru.

5 Le refroidissement des anodes crues reste une étape primordiale concernant la qualité des anodes à cette phase de fabrication. Cependant, l'anode se trouve à l'état fragile, une telle situation exige une manipulation (transport, déplacement) prudente des anodes. Le milieu de refroidissement joue un rôle important dans la création de stress dans le bloc d'anode, surtout au niveau de la surface. Une étude de combinaison de différentes techniques de refroidissement (air libre, air forcé et bain d'eau) serait intéressante de vérifier l'impact sur la fissuration. Cela aiderait à minimiser le stress thermique et, par conséquent, mènerait à une réduction de la fissuration pendant la cuisson.

6 La campagne de mesure réalisée à l'échelle industrielle permet de révéler que la phase de cuisson reste l'une des étapes prédominantes dans l'apparition de fissures dans les anodes. Une investigation plus profonde (distribution et évolution du profil de température

dans les anodes et dans le coke de garnissage) au niveau de cuisson sur la fissuration révélerait des informations pertinentes pour diminuer les fissures.

7 Plusieurs paramètres sont pas testés dans ce projet, tels que, la granulométrie en détail, les fractions et le type de coke, le degré de calcination de coke, le type de brai, l'énergie et la température de malaxage, l'amplitude et la fréquence de vibration, etc. Le test de ces paramètres aide de comprendre mieux le phénomène de fissuration dans les anodes en carbone.

Bibliographie

-
- [1] M. Lustenberger, Heat treatment of carbon anodes for the aluminium industry, thèse de doctorat, Lausanne, (2004), 13-53.
 - [2] K. Khaji, H. Abbas, Baked anode density improvement through optimization anode green dry aggregate composition, Light Metals, (2010), 1027-1030.
 - [3] B. Hohl, Y. L. Wang, Experience report – Aostar aluminium co ltd, China anode paste preparation by means of a continuously operated intensive mixing cascade (IMC), Light Metals, (2006), 583-587.
 - [4] W. K. Fischer, F. Keller, U. Mannweiler, The changing world of anode raw materials: Can today's carbon technology cope with it, R&D Carbon, (1999), 2-12.
 - [5] O. E. Frosta, T. Foosnæs, H. A. Øye, H. Linga, Modelling of anode thermal cracking behaviour,), Light Metals, (2008), 923-927.
 - [6] M. W. Meier, Cracking, Cracking behaviour of anode, R&D Carbon, Chapter 4, (1996), 251-268.
 - [7] R. C. Perruchoud, Survey on worldwide prebaked anode quality, Light Metals, R&D Carbon, P.O. Box 362, 3960 Sierre, Switzerland, (2004), 573-578.
 - [8] F. Durand, D. Rouby, G. Fantozzi, B. Allard, D. Dumas , Characterization of the high-temperature mechanical behaviour of carbon materials, Carbon, Vol. 32, No.5, (1994), 857-865.

-
- [9] B. Allard, D. Rouby, G. Fantozzi, D. Dumas and P. Lacroix, Fracture behaviour of carbon materials, *Carbon*, Vol. 29 No. 3, (1991), 457-468.
- [10] T. Log, J. Melas, B. Larsen, Technique for determining thermal shock resistance of carbon materials, *Carbon*, Vol. 31, No. 6, (1993), 931-936.
- [11] W. Schmidt-Hatting, A. A. Kooijman, P. van den Bogerd, Sensitivity of anode for electrolytic aluminum production to thermal shocks, *Light Metals*, (1988), 253-257.
- [12] J.P. Schneider, B. Coste, Thermal shock of anodes: influence of raw materials and manufacturing parameters, *Light Metals*, (1993), 611-619.
- [13] S. Dreyer, B. Samanos, Aluminium Pechiney, An approach for a complete evaluation of resistance to thermal shock, *Light Metals* (1997), 585-590.
- [14] O. E. Frosta, A. P. Ratvik, H. A. Øye, Properties and production conditions affecting crack formation and propagation in carbon anodes, *Light Metals*, (2012), 1293-1298.
- [15] T. Liu, Les C. Edwards, C. P. Hughes, B. J. Mason, R. McMellon. Extrinsic and intrinsic aspects of anode cracking, *Light Metals*, (1995), 725-731.
- [16] M. W. Meier, K. Fischer, R. C. Perruchoud, Thermal shock of anodes-a solved problem, *Light Metals*, (1994), anode for the aluminum industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 321-323.

-
- [17] F. Keller, U. M. Weiler, R. C. Perruchoud, Anode performance, the link between coke properties and aluminum production cost, RCD internal publication, anode for the aluminum industry, (1994), R&D Carbon, 4eme edition (2007), 381-387.
- [18] M. Tkac, Porosity development in composite carbon materials during heat treatment, Thesis for the degree of philosophiae doctor, Norwegian University of Science and Technology, (2007), 27-37.
- [19] A. Rađenovic, Properties of carbon anode components for aluminum production, Professional Paper, NAFTA 63 (3-4), (2012), 111-114.
- [20] A. Cloutier, L'environnement, B. d. a. p. s. Projet d'usine de calcination de coke et d'unité de valorisation d'énergie par Alcan Aluminium Itée à Beauport." 08, (2000), 8-9.
- [21] A. E. Heintz, The characterization of petroleum coke, Industry/university, Research Centre for Biosurface N.Y, Carbon, 34 (6), (1996), 699-709.
- [22] L. Edwards, N. Backhouse, H. Darmstadt, M-J Dion, Evolution of anode grade coke quality, Light Metals (2012), 1207-1212.
- [23] L. Edwards, Impurity level distribution in GPC and CPC and impact on anode properties, Light Metals, (2014), 1093-1098.
- [24] H. M. Cheng, M. Liu, Z. H. Shen, J. Z. Xi, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi. The effect of grinding on the sintering of raw petroleum coke, Carbon, 35 (7), (1996), 869-874.

-
- [25] V. G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaria, E.I. Diestre, R. Menéndez, M. Granda, pitch/coke wetting behaviour, *Fuel* 84, (2005), 1550-1556.
- [26] R. H. Wombles, B. Salder, The effect of binder pitch quinolone insoluble content on aluminum anode physical properties, 8th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and the centre for Electrochemical and Minerals Processing, University of New South Wales, 3 – 8 October, (2004), 119-146.
- [27] M. D. Guillèn, M. J. Iglesias, A. Dominguez, C. G. Blanco, Semi quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents, *Energy & Fuels*, (1992), 518-525.
- [28] C. Gosselin, Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. Technique de l'Ingénieur. J5925, (2000). <http://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [29] B. E. Hansen, The effect of heat treatment on pitch quality, Ph.D. Thesis, Department of chemical engineering, Technical University of Denmark, (2001), 21-240.
- [30] S. Sendid, A. Courau, High performance of “Eolios” pitch fume treatment system, *Light Metals*, (2014), 1157-1162.
- [31] F. E. O. Figueiredo, C. R. Kato, A. S. Nascimento, A. O. F. Marques, P. Miotto, Finer fines in anode formulation, *Light Metals*, (2005), 665-668.
- [32] H. Sato, H. Aoki, T. Miura, J. W. Patrick, Numerical analysis of macrocrack formation behaviour in lump coke, *Fuel*, 76 (9), (2007), 879-885.

-
- [33] S. S. Zhuchkov, S. A. Khramenko, Effect of pitch quality on properties of baked anodes. The second international congress "Non Ferrous Metals (2010), Aluminum Reduction Technology, Part VI, (2010), 333-335.
- [34] B. Hohl, A. Pinconcely, J. C. Thomas, Anode paste preparation of a continuously operated intensive mixing cascade at Aostar Qimingxin Aluminum China, *Light Metals*, (2004), 511-515.
- [35] K. Azari, H. Alamdari, Gh. Aryanpour, D. Picard, M. Fafard, A. Adams, Mixing variables for prebaked anodes used in aluminum production, *Powder Technology*, 235 (2013), 341-348.
- [36] Y. Xie, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, L. Wei, S. Zou, A. Wu, Correlation between anode recipe and anode properties, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* Volume 2, Issue 8, (2013), 23-27.
- [37] J. Lauzon-Gauthier, C. Duchesne, J. Tessier, Texture analysis of anode paste images, *Light Metals*, (2014), 1123-1128.
- [38] G. Lang, R. Liu, K. Qian, Characteristic and development of production technology of carbon anode in China, *Light Metals*, (2008), 929-934.
- [39] O. E. Frosta, A. P. Ratvik, H. A. Øye, Properties and production conditions affecting crack formation and propagation in carbon anodes, *Light Metals*, (2012), 1293-1298.
- [40] T. Liu, Les C. Edwards, C. P. Hughes. B. J. Mason, Thermal shock crack initiation and propagation behavior of carbon anodes, *Light Metals*, (1995), 733-740.

-
- [41] K. L. Hulse, Anode manufacture: Raw materials, formulation and processing parameters, R&D Carbon, (2000), 63.
- [42] F. Keller, P. Sulger, Anode baking, baking of anodes for the aluminum industry. R&D Carbon, 2nd edition, (2008), 57-58.
- [43] W. K. Fischer, M. W. Meier, M. W. Lustenberger. Cooling of green anodes after forming, Light Metals, (1999), 351-357.
- [44] A. J. Rolf, Measures to improve carbon baking, Light Metals, (1992), 739-745.
- [45] F. Keller, Importance of baking technology on anode quality, R&D Carbon, Anode, Anode for the aluminum industry, 2nd edition, (2006), 223-242.
- [46] P. Mahieu, P. Sedmak, Improving fuel gas injection in anode baking furnace, Light Metals, (2014), 1165-1169.
- [47] F. Keller, P. O. Sulger, M. W. Meier, D. S. Severo, V. Gusberti, Specific energy consumption in anode bake furnaces, R&D Carbon, (2013), 13-53.
- [48] D. S. Severo, V. Gusberti, P. O. Sulger, F. Keller, M. W. Meier, Recent developments in anode baking furnace design, Light Metals, (2011), 853-858.
- [49] G. A. Bain, J. P. Pruneau, J. Williams, The effect of prebaked anode baking temperature in potroom performance, Light Metals, (1971), 444-449.

-
- [50] F Killer, U. Mannweiler, E. Knall. Construction and operating anode plants: What top management needs to know, (1993), Anode for Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th Edition, (2007), 219.
- [51] R. C. Perruchoud, W. K. Fischer, Determination of the sodium sensitivity of petroleum coke, Light Metals (1991), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition, (2007), 39-44.
- [52] W. K. Fischer , R. C. Perruchoud, Bench scale evaluation of the mechanical and chemical behavior of the coke and anode manufacturing, RCD internal publication, Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 93-96.
- [53] U. M. Weiler, Anode manufacturing: an Introduction RDC internal publication, (1994), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 197-201.
- [54] W. K. Fischer , R. C. Perruchoud, Pitch evaluation, RCD internal publication, (1992), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 141-144.
- [55] U. Bunler, R. C. Perruchoud, Dynamic process optimization, Light Metals, (1995), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 227-228.
- [56] P. Sulzberger, Camalco, Improvements through changes in bake operation and control, (1992), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 264-266.

-
- [57] W. K. Fischer, F. Keller, R. C. Perruchoud, S. derbalz, Baking parameters resulting anode quality, *Light Metals*, (1993), Anode for the Aluminum Industry, R&D Carbon, 4th edition (2007), 267-280.
- [58] M. Jacobsen, M. C. Melaaen, Numerical simulation of the baking of porous anode carbon in a vertical flue ring furnace, *Numerical Heat Transfer, Part A*, 34, (1998), 571-598
- [59] K. A. Dorcheh, Investigation of the materials and paste relationships to improve forming process and anode quality, Ph.D. Thesis, Université de Laval, Québec, Canada, (2013), 35.
- [60] N. A. Ambenne, K. E. Ries, Operating parameters affecting thermal shock cracking of anodes in the Valcosmeltea, *Light Metals*, (1991), 699-704.
- [61] N. A. Ambenne, Vertical anode cracking, the valco experience, *Light Metals*, (1997), 577-583.
- [62] J-L. Abeille, P. Sornin, Y. El Ghaoui, Ph. Contard, Maximizing green anode slots height through a rigorous methodology and finite elements modeling, *Light Metals*, (2014), 1151-1155.
- [63] N. Einar Saue, J. Ola Ystgaard, Jon-I. Johannessen, M. W. Meier, Raymond C. Perruchoud, Improvement of anode paste quality and performance of Alcoa Lista, *Light Metals*, (2012), 1159-1163.
- [64] R. Javed Akhtar, S. Ahmad Rabba, M. W. Meier, Dynamic process optimization in paste plant, *Light Metals*, (2006), 571-575.

-
- [65] A. Al Marzouqi, T. Kumar Sahu, S. Ahmad Rabba, Baking furnace optimisation, *Light Metals*, (2008), 913-917.
- [66] G. M. Edouard, Mofor, S. Akhmetov, T.K. Sahu, J. Blasques, D. Whitfield, Optimising anode performance in DUBAL reduction cells, *Light Metals*, (2014), 1199-1202.
- [67] R. Javed Akhtar, M. W. Meier, Peter. Sulger, Werner K. Fischer, Ralph Friedrich, Thomas Janousch, Anode quality and bake furnace performance of EMAL, *Light Metals*, (2012), 1175-1179.
- [68] W. K. Fischer, R. C. Perruchoud, Tests methods for the determination of prebaked anode properties, (1992), *Anode for the Aluminum Industry*, R&D Carbon, 4th edition, (2007), 281-291.
- [69] W. K. Fischer, R. C. Perruchoud, Determining of prebaked anode properties, for Aluminum production, *Journal of Metals*, (1987), 43-45.
- [70] S. Zhang, W. Li, J. Jiang, An approach to help control air permeability of pre-baked anodes, *Light Metals*, (2014), 1195-1197.
- [71] K. Azari, A. Hussein, H. Alamdari, D. Ziegler, M. Fafard, Characterization of packing ability of coke particles, *Light Metals*, (2014), 1117-1121.
- [72] J. Chmelar, Size reduction and specification of granular petrol coke with respect to chemical and physical properties, these de doctorat, Norwegian University of Science and Technology, (2006), 92-111.
- [73] D. Benneti, A Gibson, J. W. Patrick, A. Walker, Fractographic studies of anode

carbons, *Carbon*, 26 (5), (1988), 653-657.

- [74] D. Bhattacharyay, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, B. Morais, Determination of coke, pitch and pores/cracks in green anode by image analysis, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, (2013), 1-6.
- [75] S. Rørvik, H. A. Øye, M. Sørli, Characterization of porosity in cokes by image analysis, *Light Metals*, (2001), 603-609.
- [76] A. N. Adams, J. P. Mathews, H. H. Schobert, The use of image analysis for the optimization of pre-baked anode formulation, *Light Metals*, (2002). 545-552.
- [77] S. Rorvik, Carbon materials testing image analysis, Primalab, (2005).
- [78] S. Rorvik, K. R. Kvam , H. Schreiner , M. Sorlie, H. Oye, Image analysis of porosity in sodberg anodes, *Carbon*, (1999), 578-579.
- [79] S. Rørvik, L. P. Lossius, H. A. øye, Classification of pores in prebake anodes using automated optical microscopy, *Light Metals*, (2003), 531-534.
- [80] Barry A. Sadler, Diagnosing anode quality problems using optical macroscopy, *Light Metals*, (2012), 1289-1292.
- [81] R. A. Ketcham, W. D. Carlson, Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences, *Computers & Geosciences*, (2001), 381–400.

-
- [82] F. Mees , R. Swennen, M. V. Geet, P. Jacobs, Applications of X-ray computed tomography in the geosciences, Geological Society, London, Special Publications, (2003), 1-6.
- [83] A. N. Adams, O. Karacan, A. Grader, J. P. Mathews, P. M. Halleck, H. H. Schobert, The non-destructive 3-d characterization of pre-baked carbon anodes using x-ray computerized tomography, *Light Metals*, (2002), 535-539.
- [84] M. Brassard, M. Lebeuf, A. Blais, L. Rivoaland, M. Désilets, G. Soucy, Characterization of carbon cathode materials by x-ray microtomography, *Light Metals*, (2012), 1325-1329.
- [85] K. Azari, B. Majidi, H. Alamdari, D. Ziegler, M. Fafard, Characterization of homogeneity of green anodes through x-ray tomography and image analysis, *Light Metals*, (2014), 1141-1146.
- [86] D. Picard, H. Alamdari, D. Ziegler, Pierre-O. St-Arnaud, M. Fafard, Characterization of a full-scale prebaked carbon anode using x-ray computerized tomography, *Light Metals*, (2011), 973-978.
- [87] D. Picard, H. Alamdari, D. Ziegler, B. Dumas, M. Fafard, Characterization of pre-baked carbon anode samples using x-ray computed tomography and porosity estimation, *Light Metals*, (2012), 973-978.
- [88] Y. Shintaku, Y. Ohara, M. Hashimoto, S. Horinouchi, K. Yamanaka, Evaluation of stress corrosion cracks in metals by linear and nonlinear ultrasound, proceedings of 20th International Congress on Acoustics, ICA(2010), 1-4.
- [89] J. L. Sandoz, B. Yann, L. Demay, Wood testing using acousto-ultrasonic.12th Int.

Symposium on nondestructive testing of wood, Sopron, (2000), 97-104.

- [90] Sandoz, J. L., Grading of construction timber by ultrasound”, Wood Science and Technology, Vol. 23, (1989), 95-108.
- [91] S. Jean-Luc, B. Yann, Timber grading machine using multivariate parameters based on ultrasonic and density measurement, COSTE53 Conference - Quality Control for Wood and Wood Products, 15th – 17th October, (2007), 167-173.
- [92] H. Saadaoui, Evaluation des endommagements thermiques et mécaniques du composites graphite/epoxyde par emission Acousto-Ultrasonique, thèse de maitrise, Université de Moncton, (1996). 49-54.
- [93] B. M. Gero, Acousto-Ultrasonic evaluation of cyclic fatigue of spot welded structures, thèse de maitrise, Blacksburg, Virginia, (1997), 33-34.
- [94] J. Guo, Utilisation de la technique ultrasonique pour la mesure d’inclusion dans les alliage Al-SI, mémoire de maitrise présenté à l’Université du Québec à Chicoutimi, juillet, (2007), 33.
- [95] A. Vary, The acousto-ultrasonic approach, theory and application, NASA Technical Memorandum, (1987), 8.
- [96] A. Quiviger, C. Payan, J. Moysan, J. Salin, Characterization of a surface breaking crack in concrete by ultrasonic methods, (2011).
- [97] S. Rouchier, M. Woloszyn, G. Foray, Jean-J. Roux, Caractérisation de la fissuration de mortier et béton fibrés par corrélation d'images numériques et émissions

-
- acoustiques, XXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Chambéry, (2012), 1-10.
- [98] M. Tkac, T. Foosnæs, H. A. Øye, Effect of vacuum vibroforming on porosity development during anode baking, *Light Metals*, (2007), 885-890.
- [99] L. C. Edwards, K. J. Neyrey, L. Petter Lossius, A review of coke and anode desulfurization, *Light Metals*, (2007), 865-873.
- [100] E. J. Serger, Method and means for measuring electrode resistance, US patent US37352253 (1973).
- [101] E. J. Serger, New method of measuring electrode resistance for quality control, *Light Metals*, (1978), 283-291.
- [102] M. J. Chollier-Brym, D. Laroche, A. Alexandre, M. Landry, C. Simard, L. Simard, D. Ringuette, New method for representative measurement of anode electrical resistance, *Light Metals*, (2012), 1299-1302.
- [103] G. Léonard, S. Guérardn, D. Laroche, Jean-C. Anaude, S. Gourmaude, M. Gagnon, Marie-J. Chollier, Y. Perron, Anode electrical resistance measurements: learning and industrial on-line measurment equipement development, *Light Metals*, (2014), 1269-1274.
- [104] Y. Kocaefe, D. Kocaefe, D. Bhattacharyay, Quality control via electrical resistivity measurement of industrial anodes. *Light Metals*, (2015), 1097-1102.

-
- [105] D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Bhattacharyay, Measurement of anode electrical resistivity for quality control in aluminum industry, COM 2014 (Conference of Metallurgists), 28 Sept.-1 Oct. (2014), Vancouver, British Colombia.
- [106] Jean-J. Grunspan, Slot cutting in anodes, *Light Metals*, (2007), 283-285.
- [107] G. Bearne, D. Gadd, S. Lix, The impact of slots on reduction cell individual anode current variation, *Light Metals*, (2007), 305-310.
- [108] ASTM D5502-00(2005), Standard test method for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminum industry, ASTM international, (2010), 1225-1226.
- [109] ASTM D6120-97(2007), Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature ASTM international, (2007), 320-322.
- [110] D. R. Jenkins, M. R. Mahoney, Fissure formation in coke. 2: Effect of heating rate, shrinkage and coke strength, *Fuel* 89, (2010), 1663-1674.
- [111] S. Rorvik, A. P. Ratvik, T. Foosnaes, Characterization of green anode materials by image analysis, *Light Metals*, (2006) 553-558.
- [112] Y. A. Çengel, Heat and mass transfer, A Practical Approach, Mc, Grow Hill, 3rd edition, New York, chapter 5, (2007), 313-316.
- [113] J. Vlachopoulos, D. Strutt, Basic heat transfer and some applications in polymer processing, *Plastics Technician's Toolbox*, Volume 2, (2002), 21-33.

-
- [114] S. Wilkening, J. Côté, Problems of the stub-anode connection, *Light Metals*, (2007), 865-873.
- [115] H. Fortin, N. Kandev, M. Fafard, FEM analysis of voltage drop in the anode connector induced by steel stub diameter reduction, *Finite Elements in Analysis and Design*, 52, (2012), 71-82.
- [116] R. Beeler, Bar to block contact resistance in aluminum reduction cell cathode assemblies, *Light Metals*, (2014), 507-510.
- [117] D. Belitskus, Effect of coke and formulation variables on cracking of bench scale prebaked anode specimens. From *Light Metals*, (1978), Essential reading in *Light Metals*, (2013), 680-686.
- [118] G. N. Ogden, The quality of binder-filler interfaces in carbon electrodes, A Doctoral Thesis, Loughborough University Institutional Repository, (1995), 64-103.
- [119] D. Belitskus, Effect of mixing variables and mold temperature on prebaked anode quality, From *Light Metals* (1985), Essential readings in *Light Metals*, (2013), 328-332.
- [120] B. Coste, Improving anode quality by separately optimizing mixing and compacting temperature, From *Light Metals* (1988), Essential readings in *Light Metals*, (2013), 333-338.
- [121] H. Chaouki, S. Thibodeau, H. Alamdari, D. Ziegler, Mario Fafard, Viscoplastic modeling of the green anode forming process, *Light Metals*, (2014), 1135-1139.

-
- [122] D. Gates, Modelling and simulation of a vibroformer, for carbon anodes used in aluminium production,"Mathematics in Industry (1992), <http://www.maths-inindustry.org/miis/459/>.
- [123] R. C. Perruchoud, M. W. Meier ,W Fischer, Worldwide pitch quality for prebaked anodes, From Light Metals, (2003), Essential readings in Light Metals, (2013), 167-176.
- [124] S. Wilkening, Properties and behaviour of green anodes, From Light Metals 1983, Essential readings in Light Metals (2013), 371-377.
- [125] W. K. Fischer et F. Killer, baking parameters and the resulting anode quality, From Light Metals, (1993), Essential readings in Light Metals, (2013), 427-433.
- [126] J. M. Andrtsen, M. M. Maroto-Valer, C. E. Snape, In-situ and ambient ^1H NMR relaxation measurements on thermally-treated coal and pitch. ACS Proceedings of 22nd Biennial Conference ACS Held at the University of California, San Diego. Poster Session. E4 – Student Competition: Tuesday, July 18, (1995), 222-223.